ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

18. BAND, HEFT 2/3

MIT 17 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1932

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. Eucken und *K. Fajans*, Mitteilung der Deutschen Bunsengesellschaft über die Verwendung bestimmter thermodynamischer Formelzeichen. (Eingegangen am 25. 6. 32.)

Ulrich Hoffmann und *Diederich Wilm*, Röntgenographische Bestimmung von Kristallgrösse und Kristallform bei Kohlenstoff. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 6. 32.)

K. Weber, Zur Theorie der Fluorescenzauslöschung. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 27. 6. 22.)

K. Weber, Über die Absorptionsverteilung in Lösungen mit zwei absorbierenden Komponenten, nach Versuchen von E. Dresner und B. Agras. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 27. 6. 32.)

Eduard Hertel und *Kurt Schneider*, Röntgenographische Untersuchung über den Farbendimorphismus bei Stilbenderivaten. Die röntgenographischen Strukturanalysen der beiden Modifikationen von *p*-Cyan-*o*-nitro-*p*-methoxy-stilben werden mitgeteilt und zur Aufklärung des sogenannten Farbendimorphismus diskutiert. (Eingegangen am 2. 7. 32.)

Erwin Sauter, Röntgenometrische Untersuchungen an hochmolekularen Polyoxymethylenen. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 6. 32.)

Gustav F. Hüttig, *Alexander Meller* und *Edelbert Lehmann*, Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkcarbonat in Zinkoxyd und Kohlendioxyd. (Eingegangen am 4. 7. 32.)

Über die Einwirkung des Lichtes auf sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Sulfitlösung.

(VI. Mitteilung über die Autoxydation[1]).)

Von

F. Haber und **O. H. Wansbrough-Jones.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 32.)

Die Belichtung sauerstofffreier Alkalisulfitlösung ergibt die nach der Theorie von J. Franck und F. Haber voraussehbaren Sekundärprodukte Schwefelsäure, Wasserstoffgas und Dithionsäure, und zwar in bemerkenswerter Abhängigkeit von der Alkalinität.

In sauerstoffhaltiger Lösung zeigt die Autoxydation im Licht dieselbe Abhängigkeit von der Alkalinität, welche in Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff für die Entwicklung von Wasserstoffgas gefunden wird. Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen die Proportionalität der Autoxydation mit dem Sauerstoffdruck erscheint, die in älteren Untersuchungen nicht gefunden worden ist.

Teil I.

Einwirkung des Lichtes auf wasserstofffreie Alkalisulfitlösungen. Vorbemerkung.

Die Einstrahlung kurzwelligen Lichtes in Alkalisulfitlösungen ergibt Absorption und photochemischen Umsatz. Die Absorption ist gleichzeitig in demselben Laboratorium von H. W. Albu und P. Goldfinger[2]) erneut studiert worden. Sie richtet sich nach der Acidität, weil diese den Zustand des Schwefeldioxyds in der Lösung bestimmt. Nach J. M. Kolthoff[3]) besteht bei $p_H = 1·8$ und weniger das gelöste Schwefeldioxyd wesentlich als undissoziierte schweflige Säure. Dem

[1]) I. Mitteilung: F. Haber, Naturw. **19**, 450. 1931. II. Mitteilung; J. Franck und F. Haber, Ber. Berl. Akad. **1931**, 250. III. Mitteilung: F. Haber und H. Sachsse, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 831. 1931. IV. Mitteilung: H. W. Albu und P. Goldfinger, Z. physikal. Ch. (B), **16**, 338. 1932. V. Mitteilung: H. W. Albu und H. D. Graf von Schweinitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 729. 1932. [2]) H. W. Albu und P. Goldfinger, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 338. 1932. [3]) J. M. Kolthoff, Z. anorg. Ch. **109**, 69. 1920.

entspricht ein breites, der Absorption von Schwefeldioxyd im Gaszustand ähnliches Absorptionsband. Bei wachsendem p_H kommen wir in das Bereich, in welchem die Ionen HSO_3' immer stärker vorwiegen, die zwischen $p_H = 4{\cdot}0$ und $4{\cdot}5$ fast die einzige Zustandsform des gelösten Schwefeldioxyds sind. Diese Ionen zeigen zwischen den Wellengrenzen von 4000 und 2250 Å keine Absorption. Unterhalb 2250 Å besteht eine Absorption, aber zugleich eine Unsicherheit, ob sie wirklich den Ionen HSO_3' zuzuschreiben ist, worüber ALBU und GOLDFINGER näher handeln. Von $p_H = 7$ an ist bei wachsender Alkalität SO_3'' fast die einzige Zustandsform. Ihr entspricht ein Absorptionskontinuum, das von dem langwelligen Ende bei 2600 Å bis 2100 Å das ganze studierte Wellengebiet überzieht. Unsere Beobachtungen beziehen sich fast nur auf das Gebiet $p_H > 8$ und damit fast ausschliesslich auf das Kontinuum, das zu den Ionen SO_3'' gehört. Der Urheber der Vorstellung vom kettenmässigen Verlauf der Sulfitautoxydation, BÄCKSTRÖM[1]), hat angenommen, dass die Lichtwirkung in einer Anregung dieser Ionen besteht, die solange lebt, dass sie innerhalb ihrer Lebensdauer auf gelöste Sauerstoffmoleküle treffen, mit denen sie im angeregten Zustand für befähigt angesehen werden, sich zu vereinigen. Aus diesem Vorgang werden die Lichtketten hergeleitet. Nach J. FRANCK und F. HABER[2]) ist das in Rede stehende Kontinuum hingegen ein Elektronenaffinitätsspektrum von derselben Art, wie es bei anderen Anionen bekannt ist und ihm ist ein photochemischer Reaktionsvorgang gemäss

$$SO_3'', H_2O + h\nu = SO_3' + H + OH'$$

zugeordnet. Die Kettenbildung wird nicht einem Anregungszustand zugeschrieben, der sich unwahrscheinlicherweise trotz des beständigen Stosszustands erhält, in welchem die angeregten Ionen sich in der wässerigen Lösung befinden, sondern den photochemischen Umsetzungsprodukten nach Gleichung (1), die mit der Quantenausbeute Eins gebildet werden, durch eine potentielle Energie, die sie bei ihrer photochemischen Bildung mitbekommen, auseinandergetrieben werden, sich in der Lösung verbreiten und in ihrer Lebensdauer nur durch ihre Folgereaktionen begrenzt sind. Dies Verhalten ist für das Elektronenaffinitätsspektrum kennzeichnend. Seine Folge ist, dass die Lösung für jedes absorbierte Lichtquant ein Atom H, ein Ion OH'

[1]) BÄCKSTRÖM, J. Am. chem. Soc. **49**, 1460. 1927. Medd. K. Vetenskaps-Akad. Nobel-Inst. **6**, Nr. 15 und 16. 1927. [2]) J. FRANCK und F. HABER, loc. cit.

und ein Ion SO_3' bzw. wegen des Dissoziationsgleichgewichts der Ionen SO_3' mit den Ionen des Wassers ein H-Atom, ein Molekül der undissoziierten Monothionsäure HSO_3 und zwei OH' gewinnt. Diese Produkte verschwinden in O_2-freier Lösung durch Wechselwirkung miteinander. Die wichtigste Wechselwirkung ist die Umladung

$$H + HSO_3 = H^{\cdot} + HSO_3'. \tag{1a}$$

Sie hat alle Eigenschaften eines gewöhnlichen chemisch-analytischen Ladungsübergangs. Dass sie zwischen ungeladenen Gebilden erfolgt, begünstigt die Zusammenstösse der beiden Komponenten gegenüber dem Zusammenstoss gleich geladener Ionen. Die beiden bei der photochemischen Trennung gewonnenen OH' verschwinden gemäss

$$H^{\cdot} + HSO_3' + 2\,OH' = SO_3'' + 2\,H_2O \tag{1aa}$$

unter voller Wiederherstellung des Ausgangszustands.

Da dieser Rückgang in den Anfangszustand durch reine Ladungsübergänge vor sich geht, kommen praktisch keine Aktivierungswärmen ins Spiel. Jeder Zusammenstoss ist wirksam und die Geschwindigkeit dieses Rückganges ist ein Höchstwert. Die beim Rückgang freiwerdende Energie wird mit Hilfe der an das Ion gekoppelten Wassermoleküle rasch zerstreut. Aus diesem Grunde ist beim Elektronenaffinitätsspektrum die Quantenausbeute, bezogen auf verschwindendes Ausgangsmaterial, klein. Die nächst wichtigsten Reaktionen sind die Teilungen des Wassers (Disproportionierungen) mit ungleichen Komponenten. Es gibt deren folgende:

$$H + HOH + HSO_3 = H_2O + H_2SO_3 \tag{1b}$$

$$H + HOH + HSO_3 = H_2 + H_2SO_4. \tag{1c}$$

Die Reaktion (1b) ist von (1a) nicht zu unterscheiden, während (1c) gleiche Mole H_2 und H_2SO_4 liefert.

Es bleiben noch die Dimerisierungen

$$2\,H = H_2 \tag{1d}$$

$$2\,SO_3H = S_2O_6H_2 \tag{1e}$$

die, wie sich weiterhin ergibt, langsame Vorgänge darstellen und die Disproportionierungen mit gleichen Komponenten

$$H + HOH + H = H_2 + H_2O \tag{1f}$$

(1f) und (1d) sind nicht zu unterscheiden bzw.

$$SO_3H + HOH + SO_3H = SO_3H_2 + SO_4H_2. \tag{1g}$$

Stöchiometrisch ergeben sich aus den mitgeteilten Einzelgleichungen

$$\text{Sulfitverbrauch} = SO_4'' + 2S_2O_6'' \qquad (2a)$$

und

$$\text{Sulfitverbrauch} = H_2 + S_2O_6'' \qquad (2b)$$

und

$$H_2 = SO_4'' + S_2O_6''. \qquad (2c)$$

Diese Gleichungen gestatten indirekte Ermittlungen des Sulfitverbrauchs.

Was die Änderung der Acidität der Lösung anlangt, so entsteht mit jedem photochemischen Primärakt ein OH' neben einem SO_3' und einem H. Die Hydroxylionen verschwinden in den Folgereaktionen zugleich mit den SO_3'-Ionen mit Ausnahme des Falles, dass Dithionsäure gebildet wird. In diesem Falle bleiben sie bestehen und erhöhen die Alkalität der Lösung. Der Effekt ist aber unbedeutend, weil die Dithionsäurebildung nur einen sehr kleinen Umfang aufweist, und weil der Vermehrung der Alkalität der Umstand entgegenwirkt, dass die entstehende Dithionsäure und Schwefelsäure stärkere Säuren sind als die schweflige Säure und deren Hydrolyse zurückdrängen. Nähere Angaben darüber finden sich bei Kolthoff (loc. cit.). Unter unseren Arbeitsbedingungen kann die Änderung der Alkalität vernachlässigt werden.

Diese Vorgänge in sauerstofffreier Lösung ändern sich in Gegenwart des elementaren Sauerstoffs, weil dann die Franck-Haberschen Kettengleichungen (3a) und (3b) hinzukommen:

$$HSO_3 + O_2 + SO_3'' + H_2O = 2SO_4'' + OH \qquad (3a)$$

$$OH + SO_3'' + H^{\cdot} = HSO_3 + OH' \qquad (3b)$$

Diese Gleichungen gelten, gleichviel, ob die Autoxydationsketten photochemisch in Gang gesetzt werden, oder ob sie durch Cupriionen oder durch andere Oxydationsmittel wie H_2O_2 oder $K_2S_2O_8$ oder durch anodische Polarisation zum Laufen gebracht werden. Für die photochemische Kettenbildung lässt sich auch schreiben (4a) und (4b):

$$H + O_2 + SO_3'' = OH + SO_4'' \qquad (4a)$$

$$OH + SO_3'' = H + SO_4'' \qquad (4b)$$

Aber mit (4a) als Anfangsgleichung des Kettenvorgangs gibt man die Übereinstimmung zwischen den Lichtketten und den durch Oxydationsmittel und durch anodische Polarisation in Gang gesetzten Ketten auf, weil nur die Lichtreaktion imstande ist, in der Sulfitlösung primär Wasserstoffatome hervorzubringen. Mit (4b) an Stelle

von (3b) aber geht die einfache Umladung, über deren Geschwindigkeit wir die günstigsten Annahmen machen dürfen, in einen Trennungs- und Additionsvorgang über, von welchem die gleichen Geschwindigkeitsvorteile nicht mehr zu gewärtigen sind. Es erscheint unter diesen Umständen näher gelegen anzunehmen, dass bei den photochemischen Ketten zwar das erste Glied sowohl nach (3a) wie nach (4a) verlaufen kann, für die späteren Glieder aber wird (3a) gelten, weil auf alle Fälle (3b) und nicht (4b) nachfolgt.

Ausführung und Resultate der Versuche in sauerstofffreier Lösung.

Zur Erzielung grösserer Mengen der Sekundärprodukte verhalf die Benutzung sehr lichtstarker Quecksilberlampen ohne Monochromator[1]). Die Lampen hatten stets ein vertikales Entladungsrohr von 8 bis 10 mm lichter Weite. Dieses Quarzrohr war konzentrisch von einem weiteren Rohr umgeben. Der zwischen beiden bleibende schmale zylindrische Raum wurde von rasch strömendem Kühlwasser durchflossen. Die zu belichtende Lösung umgab das äussere Quarzrohr ringzylindrisch auf eine Länge, die je nach der verwendeten Lampe 11 oder 40 cm betrug. Der kürzeste Lichtweg durch die Lösung, der die Versuchsschicht völlig durchsetzte, betrug bei der kleineren Lampe (11 cm Länge) 2·3 cm und bei der längeren (40 cm) 0·8 cm. Bei der langen Lampe wurde die Konzentration der benutzten Sulfitlösungen nur bis $^1/_5$ mol. erniedrigt und bis zu dieser Grenze hinab der Lichtweg ausreichend gefunden, um alle Strahlung der Wellenlänge 2537 Å und kürzerer Wellenlängen zu absorbieren. Bei der kurzen Lampe wurde die Konzentration an Sulfit gelegentlich bis auf 0·001 Mol im Liter vermindert und bei dieser schwächsten Konzentration eine Absorption der wirksamen Strahlungen von der Wellenlänge 2537 Å und darunter im Betrage von rund 20 % gefunden. Zur Bestimmung der von der Lampe in den Versuchsraum sekundlich eingestrahlten Quanten gelangten wir dadurch, dass statt der alkalischen Sulfitlösung $^1/_2$ norm. Monochloressigsäure in den Reaktionsraum gefüllt und die Quantenausbeute, bezogen auf entstehendes Chlorion bestimmt wurde. Dies lieferte die Anzahl aller wirksamen Quanten der Wellenlänge kleiner als rund 2600 Å. Die so bestimmten Quanten fallen also nahezu mit denen zusammen, die im Elektronenaffinitätsspektrum zur Wirkung kommen. Dass die Quantenausbeute an *Cl*-Ionen bei Bestrahlung

[1]) Vorbilder siehe: K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, Z. physikal. Ch. **132**, 253. 1928. Frankenburger, Z. Elektrochem. **36**, 757. 1930.

von Monochloressigsäure mit kürzeren Wellen als 2537 Å[1]) ebenfalls nahezu Eins beträgt, hat L. FARKAS im gleichen Institut in einer demnächst erscheinenden Arbeit festgestellt. Für die Quanteneinstrahlung in den Reaktionsraum fand sich bei der längeren Lampe ein Anfangswert von 1·1 · 10¹⁹ Quanten pro Sekunde und bei der kürzeren ein solcher von 1·67 · 10¹⁸ Quanten pro Sekunde. Bei längerem Gebrauch schwärzt sich das Quarzrohr, in welchem der Quecksilberbogen brennt, und damit nimmt die Zahl der durchgehenden Quanten ab. Der höhere Wert für die längere Lampe entspricht der grösseren Länge und der stärkeren Belastung des Bogens, der in der kürzeren Lampe mit 80 Volt Klemmenspannung und 15 Amp. und in der längeren mit 170 Volt Klemmenspannung und 16 bis 17 Amp. mit Hilfe von Akkumulatorenbatterien unter Zwischenschaltung einer grossen Selbstinduktion in ruhigem Brennen erhalten wurde. Die Lampen schwärzen sich allmählich durch Siliciumabscheidung, die das durchgehende kurzwelligste Licht auf der Eintrittsseite der innersten Wand hervorruft. Durch Ausspülen mit verdünnter Flusssäure wird diese Veränderung im wesentlichen rückgängig. Die Ergebnisse, die mit diesen Lampen an Sulfitlösungen erzielt worden sind, finden

Tabelle 1.

	Versuch A	Versuch B
1. Belichtete Lösung	270 cm³ 0·198 mol. Na_2SO_3 in H_2O	270 cm³ 0·008 mol. Na_2SO_3 in H_2O
2. Belichtungsdauer	8·5 Stunden	1·25 Stunden
3. Eingestrahlt Quant/sec	$1{\cdot}0 \cdot 10^{18}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{18}$
4. Millimole Sulfit[2]) verbraucht	2·98	0·84
5. Millimole SO_4'' entstanden[3])	3·08	0·765
6. Millimole H_2 gefunden[4])	3·48	0·615
7. Millimole Dithionsäure gefunden[5])	0·08	nicht bestimmt

[1]) Für 2537 hat man nach RUEDBERG und FRANKENBURGER eine Quantenausbeute Eins. [2]) Bestimmt durch Titration mit Schwefelsäure und Bromthymolblau als Indicator nach BÄCKSTRÖM. [3]) Als Bariumsulfat gravimetrisch in der Anfangs- und Endlösung bestimmt. [4]) Aus dem Zeitwert der Gasentwicklung nach eingetretener Konstanz desselben durch Multiplikation mit der gesamten Belichtungsdauer gewonnen. Die Konstanz der Gasentwicklung tritt ein, nachdem sich eine bedeutende Übersättigung der Lösung hergestellt hat. Abstellung der Einstrahlung ruft sofort Verminderung der Gasentwicklung hervor. Es wird also die Übersättigung während der Einstrahlung aufrecht erhalten. [5]) Nach BAUBIGNY (C. r. **154**, 701. 1912. Ann. Chim. (9) **1**, 201. 1914) als Bariumsulfat bestimmt. Differenz aus den Werten der Ausgangs- und der Endlösung.

Tabelle 2. Dithionat- und Wasserstoffbestimmungen.

Belichtetes Lösungsvolumen stets 270 cm³. Lichtquelle: Kurze (11 cm) Quecksilberlampe. Sulfitgehalt der Anfangslösung stets 0·2 mol. p_H der Ausgangslösung bestimmt mit Wasserstoffelektrode. Quantitative Absorption der ultravioletten Einstrahlung.

p_H	Beleuchtungsdauer in Stunden	Sekundlich eingestrahlte Quanten kurzwelligen Lichtes mit $CH_2ClCOOH$ bestimmt	Millimole H_2 gefunden	$\frac{\text{Gefundene Moleküle } H_2}{\text{Absorbierte Quanten}}$	Millimole Dithionat[3]	$\frac{\text{Moleküle Dithionsäure}}{\text{Absorbierte Quanten}}$
14·0	11	$1·2 \cdot 10^{18}$	—[1]	—[1]	0·054	0·000583
9·6[4]	8·5	$1·0 \cdot 10^{18}$	3·48[2]	0·067	0·08	0·00158
6·5	8·5	$1·13 \cdot 10^{18}$	3·72[2]	0·065	0·087	0·00156

Tabelle 3. Wasserstoffausbeuten.

Belichtetes Volumen der Lösung stets 300 cm³. Benutzte Lichtquelle: Länge (40 cm) Quecksilberlampe. Belichtet: Sulfitlösung mit und ohne Zusatz von KOH.

Zusammensetzung der Lösung Sulfitgehalt	Gehalt an KOH	Sekundlich absorbierte Quanten kurzwelligen Lichtes[5]	cm³ H_2 entwickelt pro Min. nach erreichtem Beharrungszustand	$\frac{\text{Moleküle } H_2}{\text{Quanten absorbiert}}$
½ molar	Null	$1·1 \cdot 10^{19}$	3·4	0·13
½ „	0·01 molar	$1·1 \cdot 10^{19}$	2·6	0·1
½ „	0·1 „	$1·1 \cdot 10^{19}$	1·31	0·05
½ „	1·0 „	$1·1 \cdot 10^{19}$	0·5	0·019
0·2 „	Null	$0·95 \cdot 10^{19}$	2·5	0·11

[1]) Die Wasserstoffentwicklung war in diesem Versuch so gering, dass es während der ganzen Versuchsdauer nicht zu einer sichtbaren Gasentwicklung kam. [2]) Berechnet aus der Wasserstoffentwicklung nach eingetretener Konstanz derselben (10·0 bzw. 10·6 cm³ pro Stunde nach mehrstündiger Anlaufzeit). [3]) Nach Baubigny bestimmte Werte. Differenz aus dem Gehalt der Endlösung und der Ausgangslösung. [4]) Dieser Versuch ist identisch mit dem Versuch A der Tabelle 1. [5]) Die so bestimmten Einstrahlungswerte sind bei diesen Versuchen gleich den Werten für die absorbierten Quanten, weil die Absorption in allen Fällen vollständig war.

Tabelle 4. Wasserstoffausbeuten.
Belichtetes Volumen der Lösung stets 270 cm³. Benutzte Lichtquelle: Kurze (11 cm) Quecksilberlampe. p_H der Ausgangslösung bestimmt mit Wasserstoffelektrode.

p_H	Sulfitgehalt der Anfangslösung	Sekundlich eingestrahlte Quanten kurzwelligen Lichtes, Summe der mit $CH_2ClCOOH$ und mit NH_3 bestimmten Werte	Absorbierte Quanten[1] / Eingestrahlte Quanten	cm³ H_2 entwickelt pro Stunde nach erreichtem Beharrungszustand	Moleküle H_2 / Quanta absorbiert
2·5	0·2 molar	1·1 · 10^18	1·0	Null[2]	Null
9·6[3]	0·008 "	1·3 · 10^18	etwa 0·83	12·7	0·086
9·6	0·001 "	1·1 · 10^18	" 0·2	2·3	0·073
9·6	0·02 "	1·67 · 10^18	" 0·85	13·0	0·064

sich in den vorstehenden Tabellen. Die benutzten Sulfitlösungen waren zur Entfernung gelösten Sauerstoffs stets ausgekocht, mit H_2 durchgespült und dann tunlichst schnell eingefüllt. Das Einfüllen geschah mit der Pipette in den mit H_2 gespülten und gefüllten Lichtreaktionsraum. Der photochemisch entstandene Wasserstoff trat aus dem Lichtreaktionsraum in ein Eudiometer über, in dem er sich über Wasser ansammelte.

Bei den beiden Versuchen der Tabelle 1 entstanden als Nebenprodukte Spuren Schwefelwasserstoff.

Es ist noch anzumerken, dass beim Ersatz der Sulfitlösung durch 10%ige Dithionatlösungen die kurzen unterhalb 2258 Å liegenden Wellenlängen die Dithionsäure mit erheblicher Quantenausbeute spalten. In der Sulfitlösung aber ist das Dithionat im wesentlichen gegen die photochemische Spaltung geschützt, sobald es sich durch Diffusion in Richtung des Lichtweges soweit ausgebreitet hat, dass die ersten Schichten das eintretende Licht durch ihren Sulfitgehalt im wesentlichen aufbrauchen.

---

[1]) Die durchgehenden Quanten der Wellenlänge 2537 Å wurden für einen bekannten Raumwinkel durch eine mit 0·2 norm. Monochloressigsäure gefüllte Quarzzelle aufgefangen und als Chlorionen durch Titration bestimmt. [2]) In dieser stark sauren Lösung verläuft ein durchaus abweichender photochemischer Vorgang, der sich durch sofortiges Auftreten von elementarem Schwefel verrät. Die Erscheinung ist seit langem bekannt. Quantitative Bestimmungen sind nicht ausgeführt worden. [3]) Dieser Versuch ist identisch mit dem Versuch B der Tabelle 1.

Erörterung der Versuche in sauerstofffreier Lösung.

Das auffälligste Ergebnis der tabellierten Versuche besteht in der Geringfügigkeit, welche die Quantenausbeute aufweist, gleichviel, worauf wir sie beziehen. Bei Versuch A (Tabelle 1) würde bei der Quantenausbeute Eins bezogen auf photochemisch zerstörtes Sulfit der Verlust 71,4 Millimol SO_3'' betragen haben. Das ist wesentlich mehr als in der Ausgangslösung enthalten war, die bei einem Volumen von 270 cm³ und einer Molarität an Sulfit von 0·198 53·5 Millimol Sulfit aufwies. Der Verlust an Sulfit beträgt aber nur 2·98 Millimol, so dass an eine eintretende merkliche Lichtdurchlässigkeit wegen des Sulfitverbrauchs nicht zu denken ist. Die Quantenausbeute, bezogen auf zerstörtes Sulfit, beträgt also nur 0·065. Zu demselben Wert führt B, Tabelle 1, wo von vorhandenen 2·16 Millimolen Sulfit 0·84 verschwinden, so dass die Molarität von 0·008 auf rund 0·005 zurückgeht, falls wir die mittlere Absorption bei diesem Versuch zu 60% ansetzen, was innerhalb der Fehlergrenze möglich erscheint.

Wir haben bereits gesehen, dass die wichtigste Folgereaktion die in Gleichung (1a) dargestellte Umladung ist, die zum Ausgang zurückführt. L. Farkas und O. H. Wansbrough-Jones haben in einer anschliessenden Arbeit das Elektronenaffinitätsspektrum der Salze organischer Säuren mit dem gleichen Ergebnis studiert. Es ist offenbar ein Merkmal der Elektronenaffinitätsspektren, dass sie, obwohl sie primär mit der Quantenausbeute Eins bezogen auf zersetztes Ausgangsmaterial verlaufen, an dauernd verändertem Ausgangsmaterial oder an dauernd bestehen bleibenden photochemischen Produkten nur bescheidene Quantenausbeuten zu liefern pflegen.

Während die Rückbildung durch ihren grossen Umfang auffällt, kennzeichnet sich die Bildung der Dithionsäure

$$2\,SO_3' = S_2O_6''$$

durch ihre Geringfügigkeit. Die Dimerisierung der Monothionsäure ist offenbar ein Vorgang, der mit kleiner Erfolgswahrscheinlichkeit beim Zusammenstoss geschieht, verglichen mit der Umladung zwischen H und HSO_3. Zwischen den beiden Extremen steht der Vorgang

$$H + HOH + HSO_3 = H_2 + H_2SO_4. \qquad (7a)$$

Seine Geschwindigkeit ist um 1 Zehnerpotenz kleiner als die Rückbildung durch Umladung. Andererseits ist er um 1½ Zehnerpotenzen schneller als die Dimerisierung der Monothionsäure. Diese Abschätzung stützt sich auf die Tabelle 2, in welcher die Quantität

der gefundenen Dithionsäure mit der des molekularen Wasserstoffs zusammengestellt ist. Sie zeigt, dass der Wasserstoff in Molen gerechnet unter den Endprodukten mehr als 40 mal so viel ausmacht wie die Dithionsäure. In den Fällen, in denen die Ausbeute an molekularem Wasserstoff allein und nicht die Ausbeute an Dithionsäure bestimmt worden ist, fällt das Verhältnis der Millimole erzeugten Wasserstoffs zu den absorbierten Quanten bei gleicher Acidität zwar nicht genau so wie in den vollständig durchuntersuchten Fällen der Tabelle 1 und 2, aber doch so ähnlich aus, dass das ganze Versuchsmaterial als Stütze der vorgetragenen Auffassung zu bewerten ist.

Das dritte Ergebnis von Belang ist, dass die Bildung von molekularem Wasserstoff und Schwefelsäure im stark alkalischen Gebiet zurückgeht[1]). Diese Erscheinung wäre ganz rätselhaft, wenn nicht, wie im zweiten Teil dieser Mitteilung geschildert, in demselben Gebiet der Alkalinität auch die durch Licht in Gang gesetzten Ketten in ihrem Verlauf beeinträchtigt wären. Beide Erscheinungen zusammen gestatten die Beschreibung, dass die Ionen der Monothionsäure schwer, die undissoziierte Säure viel leichter bei diesem Oxydationsvorgang angegriffen wird. Die Dissoziationskonstante berechnet sich zu etwa 10^{-13}, ohne dass die Genauigkeit der Versuche ausreichte, dieser Zahl erhebliche Sicherheit zu geben. Ob diese Beschreibung das Wesen der Sache trifft, bleibt unsicher, weil die Möglichkeit offen ist, dass die Valenzlücke bei der Monothionsäure in Alkali an einer anderen Stelle liegt. Offenbar kann sie entweder am Schwefel ihren Sitz haben, wodurch dann die Dithionsäurebildung ermöglicht wird, oder am Sauerstoff.

Zusammenfassend stellt sich das Ergebnis so dar, dass in O_2-freier Sulfitlösung die beiden wichtigen Erzeugnisse der Lichtreaktion H und SO_3' nach Gleichung (1) in überwältigendem Ausmass durch Reaktion miteinander verschwinden. Von den beiden dabei bestehenden Möglichkeiten nach Gleichung (1a) ohne Mitwirkung des Wassers an der Bildung der chemischen Endprodukte, also unter Wiedererzeugung des photochemisch gespaltenen Sulfits und nach Gleichung (1c) unter Beteiligung des Wassers unter Bildung von Sulfat und molekularem Wasserstoff, erweist sich die erste Möglichkeit im Vorteil gegenüber der zweiten. Je stärker alkalisch die Lösung

[1]) Der Alkalizusatz ist nicht durch einen äquivalenten Zusatz neutralen Na-Salzes ersetzbar.

ist, um so mehr ist (1a) bevorzugt. Vielleicht spielt hier der Energieunterschied für das Ergebnis eine Rolle, obwohl er klein ist. Wenn die Endprodukte in einem Fall Sulfitionen, im anderen aber Sulfationen und Wasserstoffmoleküle sind, so unterscheidet sich die Energie um den durch die Gleichung

$$SO_3'' + H_2O = SO_4'' + H_2 - 3\ (\pm 2)\ \text{kcal} \tag{9}$$

gekennzeichneten kleinen Wert, um welchen die Rückbildung zu Sulfit gegenüber der Oxydation zu Sulfat und Wasserstoffmolekülen im Vorsprung ist.

Da Wasserstoffatome und Monothionsäure in gleichen Mengen aus dem Vorgang nach Gleichung (1) hervorgehen, so lässt sich die Wahrscheinlichkeit des erfolgreichen Zusammenstosses zwischen den chemisch verschiedenen Stosspartnern mit der zwischen den gleichen Stosspartnern vergleichen. Die erstere ist rund 1000mal grösser. Dies gilt mit Zugrundelegung der Näherungsannahmen, dass die Stosszahlen gleich sind, und dass molekularer Wasserstoff aus atomistischem in der Lösung in gleicher Ausbeute sich bildet wie Dithionat aus Monothionsäure.

Bei Verfolgung dieser groben Näherung finden wir für die stationären Konzentrationen an Monothionsäure und an Wasserstoffatomen in den durchstrahlten Sulfitlösungen folgendes. Wir gehen davon aus, dass jedes absorbierte Lichtquant $\frac{1}{6 \cdot 10^{23}}$ Mol Wasserstoffatom und ebensoviel Mole Monothionsäure hervorbringt, und beziehen die absorbierten Quanten durch Multiplikation mit $\frac{1000}{v}$, wo v das wirklich beim Versuch benutzte Lösungsvolumen bedeutet, auf das Volumen eines Liters. Wir bezeichnen sie nach dieser Umrechnung mit J und erhalten:

$$J = c^2 \cdot k.$$

Hier ist c die stationäre Konzentration beider Stoffe, k aber stellt sich dar als

$$k = 10^{10}\, w.$$

Hier ist w die Erfolgswahrscheinlichkeit des Zusammenstosses und 10^{10} die auf das Liter und die Sekunde bezogene Anzahl der Zusammenstösse, die der einzelne Stosspartner mit allen bei $^1/_1$ mol. Konzentration im Liter der Lösung vorhandenen Molekülen des anderen Stosspartners ausführt. Setzen wir hier für den Fall der Zusammenstösse von Wasserstoffatomen mit Monothionsäure die Erfolgswahrscheinlichkeit $w = 1$ und für die sekundlich absorbierten

Quanten bezogen auf das Volumen eines Liters bei der kurzen Lampe $7 \cdot 10^{18}$ und bei der langen Lampe $5 \cdot 10^{19}$, so erhalten wir für c, d. h. für die stationäre Konzentration sowohl der Wasserstoffatome wie der Monothionsäure in unseren Sulfitlösungen bei der kurzen Lampe $3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ und bei der langen Lampe $9 \cdot 10^{-8}$ Mol pro Liter. Der Einfluss des Übergangs von Monothionsäure in Dithionsäure und von Wasserstoffatomen in Moleküle durch Rekombination ändert nichts beachtliches an diesen Zahlen. Die üblichen photochemischen Autoxydationsversuche werden mit einer sekundlichen Quanteneinstrahlung und Quantenabsorption ausgeführt, die 10^3 bis 10^4mal kleiner ist; die stationäre Konzentration in gleicher Weise berechnet, kommt dann um $1^1/_2$ bis 2 Zehnerpotenzen kleiner heraus. Ungenau ist diese Art der Berechnung offenbar in erster Linie wegen der Vernachlässigung der die Lichtreaktion begleitenden Dunkelreaktion, die im Ausmass die Lichtreaktion zu übertreffen pflegt. Die aus den absorbierten Quanten hergenommene Bildungsgeschwindigkeit der Monothionsäure ist dann wegen der daneben stattfindenden Bildung durch $Cu^{\cdot\cdot}$ zu erhöhen. Weiter aber kommen für das Verschwinden der Monothionsäure nicht nur die Wasserstoffatome, sondern auch die kettentragenden Hydroxylgruppen in Betracht. Eine Verfeinerung der Übertragung hat uns nicht weiter geführt, als dass weder ein Grund besteht, eine langdauernde photochemische Nachwirkung beim Übergang von der Lichtreaktion zur Dunkelreaktion zu fordern, noch dass Widersprüche mit der zugrundeliegenden Vorstellung über die Autoxydationsketten auftreten.

Teil II.

Einwirkung des Lichtes auf sauerstoffhaltige Alkalisulfitlösungen.

Bei diesen Versuchen handelt es sich zunächst um die schon im vorigen Teil der Mitteilung erörterte Abhängigkeit der Lichtketten von der Alkalinität. Dann folgt die Aufklärung eines Punktes, welcher immer eine besondere Schwierigkeit für die Theorie der Autoxydation des Sulfits gebildet hat, nämlich die Unabhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck. Sicherlich wird niemand erwarten, diese Unabhängigkeit bei beliebigen Zusätzen und beliebiger Variation des Sauerstoffdruckes zu finden. Aber sie drängt sich der Beachtung besonders auf, weil sie in dem für die Beobachtung besonders bequemen Gebiet gefunden wird, das von 1 Atm. (reiner Sauerstoff von gewöhnlichem Druck) bis zu etwa 0·1 Atm. (Luft bei

erheblichem Sauerstoffverbrauch der Lösung) gelegen ist. Solche Versuche sind meist mit Inhibitoren gemacht worden, die man der Lösung zugesetzt hat, um ihren sekundlichen Sauerstoffverbrauch zu verkleinern und ihre Nachsättigung mit Sauerstoff zu erleichtern. Wir hoffen die Schwierigkeit, die in der beobachteten Sauerstoffdruckunabhängigkeit gelegen ist, ihrer Wichtigkeit zu entkleiden, indem wir im Schwefelwasserstoff einen Inhibitor angeben, welcher zu einem dem Sauerstoffdruck nach seiner Geschwindigkeit proportionalen Verlauf der Autoxydation Anlass gibt. Die Wirkungsweise dieses Inhibitors bei Anwendung in kleinen Mengen ist deutlich. Er entfernt die $Cu^{\cdot\cdot}$ und setzt dadurch die Zahl der Dunkelketten auf ein Mindestmass herab. Wieso bei Verwendung anderer Inhibitoren die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit vom Sauerstoffdruck auftritt, bleibt vorerst naturgemäss offen. Der Versuch, diese Frage auf dem Wege zu beantworten, dass man in der von BODENSTEIN benutzten Weise die Kinetik möglicher Zwischenvorgänge betrachtet und sie so kombiniert, dass für ein begrenztes Druckgebiet Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck herauskommt, führt in Gegenwart eines mitreagierenden Inhibitors zu einer solchen Mannigfaltigkeit von Möglichkeiten und Willkürlichkeiten in unserem Falle, dass ihre Darstellung die Materie mehr zu belasten als zu fördern scheint.

Einige weitere Versuchsreihen sind benachbarten Fragen gewidmet und werden nach Mitteilung der Versuche besprochen. Die Ausführung der Versuche erfolgte in allen Fällen unter Benutzung eines Flüssigkeitsvolumens von 10 cm³, die sich in einem an beiden Enden geschlossenen Quarzrohr von 16 cm Länge und 3·3 cm² Querschnitt befanden. Die Flüssigkeit wurde durch ein seitliches Ansatzrohr eingebracht, und dieses Ansatzrohr dann durch eine bewegliche Verbindung mit einer mit Sauerstoff (bzw. Luft) gefüllten Bürette verbunden, in der das Gas dauernd über Wasser unter atmosphärischem Druck gehalten wurde. Der an der Bürettenteilung in passenden Zeitintervallen abgelesene Sauerstoffverbrauch diente als Mass der Oxydationsgeschwindigkeit, die in Kubikzentimeter pro Zeiteinheit in den Tabellen angegeben ist. Das Reaktionsgefäss wurde entweder in einem Wasserbad mit der Schüttelmaschine geschüttelt, wenn eine vergleichsweise langsame Durchschüttlung in Betracht kam (300 Hin- und Hergänge pro Minute). Heftigere Schüttelbewegungen wurden durch Schütteln von Hand erreicht, wobei zur Vermeidung des Über-

gangs der Körperwärme das Reaktionsgefäss nur an dem Ansatzrohr gefasst wurde, über welches der Gummischlauch übergezogen war, der die Verbindung mit der Gasbürette abgab. Die Anzahl der Schüttelstösse war in diesem Falle rund 400 pro Minute, aber die Heftigkeit des Schüttelstosses war unvergleichlich grösser als auf der Schüttelmaschine. Wegen der Heftigkeit der Schüttelstösse tritt eine Erwärmung der Flüssigkeit um ungefähr 1° in der Minute ein. Sie wird durch Einlegen des Reaktionsgefässes in ein Wasserbad nach jeder Durchschüttlung von Hand binnen $^1/_2$ Minute ausgeglichen. Die einzelne Schüttelaktion wurde nicht über 4 Minuten ausgedehnt. Die Ablesung an der Gasbürette erfolgte immer nach dem Temperaturausgleich durch Einlegen des Schüttelgefässes in Wasser. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Schüttelwärme, die bei den 4 Minuten dauernden Versuchen bis 4° gehen kann, blieb ohne Berücksichtignng. Eine so lange Handschütteldauer kam nur bei kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten in Verwendung, wo die Vernachlässigung einer Temperaturerhöhung um 4°, also eine mittlere Übertemperatur von 2° bei der an sich vergleichsweise geringen Genauigkeit, mit der die Absorption kleiner Sauerstoffvolumina zu messen war, nur einen sicherlich in die Ungenauigkeitsgrenzen der Messung fallenden Einfluss übte. Für die Lichtversuche dienten dieselben einfachen Hilfsmittel, vermehrt um eine Quecksilberlampe mit einer Lichtsäule von 6 cm Länge, die mit 120 Volt und 3·5 Amp. brannte. Die Achse der Lichtsäule wurde, wenn das Gefäss auf der Schüttelmaschine war, zu ihm parallel gestellt. Die Einstrahlung geschah durch eine Quarzscheibe, die in die Längswand des Wasserbades eingefügt war, in welchem das Reaktionsgefäss durch die Schüttelmaschine hin und her bewegt wurde. Bei den Handversuchen mit Bestrahlung durch die Quecksilberlampe gelang es mit einiger Übung, die parallele Lage von Lichtsäule und Achse des Reaktionsgefässes und den Abstand der parallelen Gefässe weitgehend aufrecht zu erhalten.

Die folgenden Tabellen und Diagramme enthalten die Resultate.

Die deutliche Sauerstoffabhängigkeit, die bei sehr kleinem Mannitzusatz noch besteht, verschwindet bei Vermehrung des Mannitzusatzes praktisch vollständig.

Die Zahlen kennzeichnen mit besonderer Deutlichkeit das Absinken der Dunkelreaktion durch die Ausfällung der $Cu^{\cdot\cdot}$ und den Fortbestand einer erheblichen Lichtreaktion in dem Falle, dass der Gehalt an Na_2S nicht gross genug ist, um eine Inhibitorwirkung von

Tabelle 5. Dunkelversuche.

Oxydationsgeschwindigkeit von 0·6 mol. Lösung von Natriumsulfit. $p_H = 9·6$ in der Anfangslösung. Verschiedene Mannitzusätze. Versuche in reinem Sauerstoff und in Luft. Handschüttelung.

Konzentration Mannit Mole/Liter	Sauerstoffverbrauch cm³/min in Sauerstoff	Sauerstoffverbrauch cm³/min in Luft
0	5·0	1·9
0·002	3·6	1·6
0·0049	3·2	1·4
0·0091	1·5	1·1
0·0130	1·5	1·0
0·0166	1·4	0·9
0·023	1·1	0·7
0·050	0·42	0·35

Tabelle 6. Licht- und Dunkelversuche.

Oxydationsgeschwindigkeit von $^1/_2$ mol. Sulfitlösung in reinem Sauerstoff auf der Schüttelmaschine. Sauerstoffverbrauch bei den kleinen Werten bestimmt in 5 Minuten, bei den grossen in 1 Minute in allen Fällen bezogen auf 1 Minute vor der Bestimmung verlaufener Schüttelzeit. Dunkelwert und Gesamtwert im Licht direkt bestimmt, Lichtwert als Differenz beider Bestimmungen.

Mole Na_2S/Liter	Schütteldauer in Min. vor der Messminute	Sauerstoffverbrauch in der Messminute cm³		
		Dunkel	Gesamt	Licht
Unbestimmt . . .	0	0·01	—	
	10	0·01	—	
	30	0·01	—	
	50	—	0·5	0·47
	60	—	0·45	
	90	0·02	—	
	95	0·80	—	
	100	0·85	—	
	101	—	1·20	
	103	—	1·20	
Dieselbe Lösung	0	0·01	—	
	15	0·02	—	
	45	0·01	—	
	47	—	0·40	0·39
	60	—	0·40	
	80	0·007	—	
	100	0·007	—	
	104	0·50	—	
	107	0·70	—	
	112	1·20	—	

erheblichem Ausmass auf die photochemisch in Gang gesetzten Ketten zu üben. Das Na_2S braucht sich auf, indem es immer wieder die Cu'' ausscheidet, die durch Sauerstoffwirkung auf das gefällte CuS wieder in die Lösung zurückgelangen. Die rapide Steigerung des Sauerstoffverbrauchs nach 90 bzw. 100 Minuten zeigt die schnelle Auflösung des gefällten Schwefelkupfers durch die Autoxydationswirkung des elementaren Sauerstoffs nach Aufbrauch des gelösten Na_2S. Die Tabelle 7 vereinigt Versuche der gleichen Art, bei denen die Anfangsgehalte der Versuchslösung an Na_2S bekannt sind. Die Bestimmungsminute fällt stets in die Zeit vor dem Aufbrauch des Schwefelalkalis und dem Emporschnellen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wiederauflösen des Schwefelkupfers. Alle durch die Ausfällung von Schwefelkupfer bedingten kleinen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit in der Tabelle 7 sind Mittelwerte mehrerer sehr ähnlicher Minutenbeobachtungen. Bei schnellem Schütteln (von Hand) lassen sich solche Mittelwerte nicht am gleichen Reaktionsgemisch bestimmen, weil der Sulfitgehalt der Versuchsflüssigkeit nur ausreicht, um das siebenfache des Sauerstoffs unter Sulfatbildung aufzunehmen, der in einem Minutenversuch verbraucht wird.

Tabelle 7. Licht- und Dunkelversuche in reinem Sauerstoff und in Luft.

Auf der Schüttelmaschine (Bezeichnung: langsam) oder von Hand (Bezeichnung: schnell) durchgeführt.

Sulfitlösung	Mole NaS_2 im Liter der Sulfitlösung	Schüttelgeschwindigkeit	Verbraucht cm³ O_2/Minute in Sauerstoff			in Luft
			Dunkel	Gesamt	Licht	Dunkel
molar	0	Langsam	0·38	0·50	0·12	—
	$2·0 \cdot 10^{-6}$		0·08	0·25	0·17	—
	$2·0 \cdot 10^{-5}$		0·02	0·11	0·09	—
	$2·5 \cdot 10^{-4}$		0	0	0	—
molar	0	Langsam	0·65	0·95	0·30	—
	$6·5 \cdot 10^{-6}$		0·10	0·50	0·40	—
molar	$5 \cdot 10^{-6}$	Langsam	0·087	—	—	0·019
	$5 \cdot 10^{-6}$	Schnell	0·51	—	—	0·12
	0	Langsam	0·94	—	—	0·20
	0	Schnell	10·0	—	—	1·80
molar	$5 \cdot 10^{-5}$	Langsam	0·015	0·115	0·10	—
	$5 \cdot 10^{-6}$	„	0·06	0·225	0·165	—
	0	„	0·28	0·525	0·245	—

Man entnimmt aus Tabelle 7 dreierlei. Vergleicht man zunächst innerhalb der dritten, in der Tabelle wiedergegebenen Versuchsgruppe die Luft- und Sauerstoffversuche, so zeigt sich eine weitgehende Proportionalität des Sauerstoffverbrauchs zum Partialdruck (Luft 0·2, Sauerstoff 1·0 Atm.) sowohl ohne Anwesenheit von Na_2S als in Gegenwart kleiner Mengen dieses Zusatzes und sowohl bei dem Schütteln auf der Maschine wie bei den heftigeren Schüttelstössen von Hand. Es zeigt sich weiter bei etwas höheren Zusätzen von Na_2S, etwa wenn dieselben $5 \cdot 10^{-5}$ Mol erreichen, neben einer grossen Abnahme des Sauerstoffverbrauchs in der Zeiteinheit infolge der Kupferfällung der deutliche verzögernde Einfluss bei den Lichtketten, der auf das Abbrechen der Ketten durch Schwefelalkali zurückzuführen ist. Der Erläuterung des dritten Resultats ist eine Bemerkung voranzuschicken. Reinders und Vles haben die Proportionalität der Autoxydationsgeschwindigkeit mit der Kupferkonzentration dargetan und die natürliche Konzentration ihrer Versuchslösung durch Extrapolation der Geraden, die Reaktionsgeschwindigkeit und Kupferzusätze verband, auf die Geschwindigkeit Null zu $3 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter bestimmt. Wir haben das Verfahren nachgeahmt und in unserer Versuchslösung $2·5 \cdot 10^{-6}$ Mol Kupfer/Liter damit festgestellt. Um diese $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen soweit zum Verschwinden zu bringen, dass die Lösung keinen Sauerstoffverbrauch mehr zeigt, muss man ihr weit mehr als die äquimolekulare Menge Schwefelalkali zusetzen, nach Tabelle 7 etwa das 100fache. Aus der Tabelle 6 ergibt sich, dass, wenn der Überschuss an Na_2S aufgebraucht ist, in einigen Hundert Sekunden die Hauptmenge des ausgefällten natürlichen Gehalts der Lösung an $Cu^{\cdot\cdot}$ wieder in die Lösung durch Autoxydation zurückgelangt. Man sieht dies aus dem Werte, zu welchem der Sauerstoffverbrauch dabei hinaufgeht. Bei bescheidenen Überschüssen an Na_2S entspricht der Sauerstoffverbrauch einer stationären Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, die 2 Zehnerpotenzen unter der natürlichen Konzentration unserer Lösungen liegt, und in dieselbe Grössenordnung von 10^{-8} Molen/sec und Liter fällt die Menge der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, die sekundlich durch das Schwefelalkali ausgeschieden und durch die Wirkung des Luftsauerstoffs wieder in Lösung gebracht wird.

In der Tabelle 8 geben wir Resultate wieder, die die Proportionalität des Sauerstoffverbrauchs mit der Sulfitkonzentration, welche für den Dunkelvorgang schon von Reinders und Vles festgestellt worden ist, sowohl im Licht wie im Dunkeln innerhalb der Fehlergrenzen unserer Bestimmungsweise dartun.

Tabelle 8. **Abhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs pro Minute von der Sulfitkonzentration.**
Versuche in Gegenwart von Mannit. Mole Sulfit/Mole Mannit stets 15. Versuche in Sauerstoff. Handschüttelung.

Sulfit-konzentration	Dunkel cm³ O_2/Min.	Gesamt cm³ O_2/Min.	Licht cm³/O_2 Min.
0·6	0·90	3·40	2·5
0·4	0·70	2·20	1·5
0·3	0·60	1·60	1·0
0·18	0·37	1·10	0·63

Es bleibt übrig, über die Versuche zu berichten, welche über die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Licht durch wachsende Mengen Alkali Auskunft geben. Sie sind mit Sauerstoff und 0·6 mol. Sulfitlösung ohne Zusatz von Inhibitor bei langsamem Schütteln (Schüttelmaschine) und bei schnellem Schütteln durchgeführt. Die p_H-Werte sind für jede Lösung vor dem Versuch mit der Wasserstoffelektrode bestimmt. Die Ergebnisse vereinigt Tabelle 9.

Tabelle 9.

p_H	Langsam geschüttelt			Schnell geschüttelt		
	Dunkel	Gesamt	Licht	Dunkel	Gesamt	Licht
9·6	0·90	1·15	0·25	9·0	11·0	2·0
9·6	0·85	1·10	0·25	10·5	12·0	1·5
11·0	0·45	0·68	0·23	3·6	5·6	2·0
12·0	0·18	0·36	0·18	1·7	2·9	1·2
12·5	0·04	0·16	0·12	0·4	1·5	1·1
13·6	0·01	0·073	0·063	0·08	0·52	0·44
13·8	0·007	0·036	0·029	0·07	0·31	0·24
14·0	0·008	0·016	0·008	0·063	0·14	0·081
14·0	0 ?	0·003	0·003	—	0·04	0·04

Die Ergebnisse bezüglich der Lichtwerte sind in der graphischen Darstellung (Fig. 1) für beide Arten der Schüttelung eingetragen. In dieselbe graphische Darstellung sind die Ausbeuten an elementarem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Alkalinität aufgenommen, so wie sie im ersten Teile dieser Untersuchung bestimmt und tabellarisch angegeben worden sind. Beide Arten von Erscheinungen, also die Hemmung der Lichtketten und die Wasserstoffentwicklung in sauerstofffreier Lösung, zeigen den gleichen Verlauf. Eine Kurve[1]), die

[1]) In der Figur ist der Wert des Dissoziationsrestes als Funktion von p_H für die Dissoziationskonstanten $10^{-12\cdot2}$, $10^{-12\cdot8}$ und $10^{-13\cdot2}$ graphisch dargestellt.

den Dissoziationsrest als Funktion von p_H darstellt und mit $10^{-12 \cdot 8}$ als Dissoziationskonstante berechnet ist, schliesst sich beiden Beobachtungsgruppen so gut an als man erwarten kann, ohne die Dissoziationskonstante scharf zu bestimmen. Eine bei schnellem Schütteln für $p_H = 9 \cdot 6$ gefundene Unsicherheit ist durch Eintragung von zwei Beobachtungsresultaten zum Ausdruck gebracht. Die Unsicherheit des Ergebnisses ist hier besonders gross, weil die Gesamtwerte der Absorption im Licht und im Dunkeln beide sehr gross sind, so dass ein mässiger prozentischer Fehler bei der Bildung der Differenz, welche die reine Lichtreaktion darstellt, deren relativ kleinen Wert

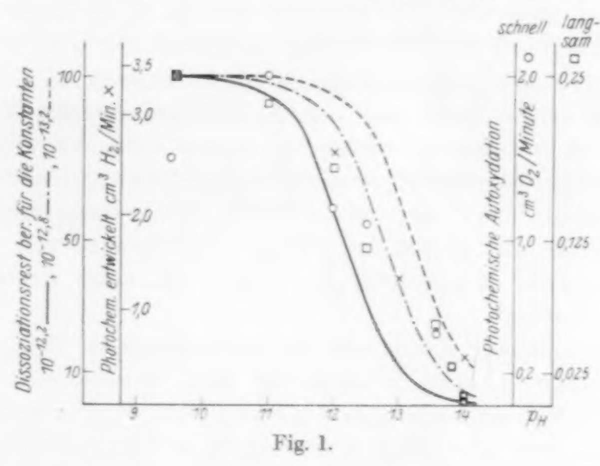


Fig. 1.

vergleichsweise stark beeinflusst. In den stärker alkalischen Lösungen, in welchen die Cupriionen weitgehend ausgefällt sind, und die Lichtketten für den Sauerstoffverbrauch gegenüber den Kupferketten im Vordergrund stehen, werden die Unsicherheiten kleiner und der Anschluss der Werte an die gemeinsame Kurve, wie die Figur zeigt, besser. Insgesamt betrachtet, dürfen die Beobachtungen als eine Stütze dafür in Anspruch genommen werden, dass eine Form der Monothionsäure, die in starkem Alkali nur sehr kleine Beträge ausmacht, während sie in neutraler Lösung vorwiegt, Trägerin der Reaktionsketten ist.

Erörterung der Ergebnisse.

Es tritt ein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Bildung von Dithionsäure auf photochemischem und auf chemischem Wege in die Erscheinung. Auf chemischem Wege sind grosse (über 50%)

betragende Ausbeuten an Dithionsäure aus Monothionsäure erzielbar, weil die H-Atome fehlen, die durch einfache Umladung mit bevorzugter Geschwindigkeit die schweflige Säure zurückbilden. Es fehlt aus dem gleichen Grunde die andere Reaktion von H-Atomen mit Monothionsäure, die Wasserstoffmoleküle und Schwefelsäure bildet.

In der photochemischen Kettenbildung ist die hohe stationäre Konzentration von O_2 mit der kleinen stationären Konzentration der H-Atome und der HSO_3-Radikale zusammen ausreichend, um die beobachtete Autoxydationsgeschwindigkeit mit der Hilfe Franck-Haberschen Vorstellungen zu ergeben.

Vergleich der Ergebnisse mit anderen Resultaten.

Die photochemische Bildung von Dithionsäure durch Bestrahlung von Sulfitlösung vollzieht sich über die Zwischenstufe der Monothionsäure mit einer Quantenausbeute von wenigen Zehntel Prozent, obwohl die Monothionsäure als photochemisches Primärprodukt zu 100% (Quantenausbeute = 1) auftritt. Dasselbe Ausgangsmaterial (Sulfitlösung) liefert auf chemischem Wege Dithionsäure über dasselbe Zwischenprodukt Monothionsäure hinweg mit einer Ausbeute von 50% und darüber.

Der Grund liegt darin, dass die photochemische Erzeugung der Monothionsäure 1 Atom H entstehen lässt, welches mit besonders bevorzugter Stossausbeute mit Monothionsäure durch Umladung das Ausgangsmaterial zurückliefert und mit noch sehr erheblicher Stossausbeute mit H_2O zu H_2 und H_2SO_4 sich umsetzt. Infolgedessen bleibt die erheblich langsamere Dimerisierung der Monothionsäure bei der photochemischen Reaktion ganz untergeordnet. Da aber bei der chemischen Reaktion die H-Atome fehlen, so werden Dimerisierung und Disproportionierung der Monothionsäure die Hauptvorgänge und wir gewinnen Dithionsäure durch den ersten der beiden Vorgänge neben schwefliger Säure und Schwefelsäure, die aus dem zweiten hervorgehen.

Die Notwendigkeit SO_3'' und nicht HSO_3' als Ausgangsform zu wählen, erfährt bei der photochemischen Darstellung von Monothionsäure eine befriedigende Deutung durch die von Albu und Goldfinger[1]) gegebene Darlegung, nach welcher die Ionen HSO_3' viel weiter ins Ultraviolette hinein durchsichtig bleiben als die Ionen SO_3''. Dass

[1]) Loc. cit.

$Cu^{\cdot\cdot}$ leicht SO_3'' aber nicht HSO_3' zu Monothionsäure oxydiert stammt daher, dass unter diesen Aciditätsbedingungen ein langlebiger $Cu^{\cdot\cdot}$-Sulfitkomplex entsteht[1]).

Die Anwesenheit elementaren Sauerstoffs führt die neuen Reaktionen

$$SO_3H + O_2,\ H_2O + SO_3'' = 2SO_4'' + OH$$

oder vielleicht

$$SO_3H + O_2 = SO_5H$$

$$SO_5H + H_2O + SO_3'' = 2SO_4'' + OH$$

und

$$SO_3'' + OH = SO_3' + OH'$$

ein, bei denen die Proportionalität mit SO_3'' und jetzt hier mit O_2 letztere für den Fall nachgewiesen ist, dass ein Inhibitor (S'') anwesend ist, der bei der chemischen Einleitung der Kettenbildung die Zahl der Ketten niedrig hält.

---

[1]) ALBU und Graf SCHWEINITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 729. 1932.

Über die photochemische Zersetzung einiger organischer Anionen und freien Säuren im ultravioletten Licht[1]).

Von

L. Farkas und **O. H. Wansbrough-Jones.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 32.)

Die vorliegende Untersuchung betrifft erstens die chemischen Veränderungen, welche im Elektronenaffinitätsspektrum einfacher organischer Anionen auftreten. Die beobachteten Reaktionen werden mit der Zersetzung des Sulfits verglichen und es zeigen sich eine Reihe von Analogien.

Im zweiten Teil wird die photochemische Zersetzung undissoziierter organischer Säuren in wässeriger Lösung, im Falle der Essigsäure auch in Hexan und Dampfzustand untersucht. Die einfach molekulare Essigsäure zerfällt im Dampf in einem Akt in CO_2+CH_4, in wässeriger Lösung finden mehrere Zerfallsreaktionen statt.

Teil I.

Photochemisches Verhalten organischer Säureionen.

Im folgenden werden den beim Sulfition beobachteten photochemischen Veränderungen[2]) diejenigen gegenübergestellt, die beim Acetat, Formiat und Succinat gefunden worden sind. Aus neuesten Untersuchungen von H. Ley und B. Arends[3]) ist bekannt, dass diese drei Ionen sehr ähnliche Absorption aufweisen, die wir als Elektronenaffinitätsspektra ansehen. Die Elektronenaffinität des Säureanions ist in den drei Einzelfällen nicht bekannt und ebensowenig die potentielle Energie X, die in der Franck-Haberschen Formel

$$h\nu = D + (E_{A'} - E_{OH'}) + X$$

auftritt. Untereinander dürften bei den drei Säureanionen die Werte der Elektronenaffinität keinen erheblichen Unterschied aufweisen, und da in erster Annäherung die rote Grenze (2300 Å) mit der für OH'

---

[1]) Nach Abschluss dieser Arbeit haben W. C. Pierce und Glen Morey (J. Am. chem. Soc. **54**, 467. 1932) einige Versuche über die Zersetzung der organischen Säuren mitgeteilt, die, insoweit sie dasselbe Gebiet betreffen, mit den unseren übereinstimmen. [2]) F. Haber und Wansbrough-Jones, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 103. 1932. [3]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 177. 1932.

übereinstimmt, setzen wir die Elektronenaffinitäten (im Vakuum) der genannten drei Säureanionen der des OH' näherungsweise gleich und gewinnen damit für alle vier Anionen $h\nu = D + X$ mit einem Wert X von wenigen Zehntel Volt. Dass das zweiwertige Bernsteinsäureion keinen erheblich grösseren Wert X, als die einwertigen Ionen des Acetats und Formiats besitzt, erscheint nach dem bedeutenden räumlichen Abstand der beiden Säurereste im Bernsteinsäureanion verständlich.

Die photochemische Gleichung lautet hier analog wie beim Sulfit:

$$A' H_2O + h\nu = A + OH' + H.$$

Die entstandenen Radikale $A + H$ geben nach F. HABER und O. H. WANSBROUGH-JONES[1]) im wesentlichen nach der Gleichung $A + H = A' + H^{\cdot}$ Rückbildung, so dass eine Zersetzung des Ions nur mit sehr kleiner Ausbeute erfolgt.

Was die Ausführung der Versuche anbelangt, so sind die experimentellen Hilfsmittel dieselben, die in der voranstehenden Arbeit geschildert sind. Es wurde stets die sogenannte lange Lampe benutzt. In den vorliegenden Versuchen gelangte nur das Licht unterhalb von etwa 2350 Å zur Absorption. Zur Ermittlung der Lichtintensität im fraglichen Spektralgebiet wurde die photochemische Zersetzung von NH_3 in N_2 und H_2 benutzt, die nach E. WARBURG[2]) mit einer Quantenausbeute von 0·25 verläuft. Das NH_3 absorbiert von 2300 Å abwärts, so dass durch seine Zersetzung näherungsweise die Summe der Lichtintensitäten der Hg-Linien gefunden wurde, die bei der photochemischen Zersetzung der untersuchten organischen Körper wirksam waren.

In das Reaktionsgefäss wurde zur Eichung Ammoniak unter Vermeidung von Hg-Dampf von etwa 300 mm Hg eingefüllt und die Druckerhöhung nach je 5 Minuten Belichtung an einem angeschlossenen Differentialmanometer aus α-Bromnaphthalin abgelesen. In der Tabelle 1 sind die Ablesungen am Bromnaphthalinmanometer bei verschiedener Lichtstärke der Lampe angegeben und unter Zugrundelegung der Quantenausbeute 0·25 auf die Zahl der im ganzen Reaktionsgefäss zwischen 1850 und 2300 Å pro Sekunde absorbierten Quanten umgerechnet.

---

1) F. HABER und O. H. WANSBROUGH-JONES, loc. cit. 2) E. WARBURG, Ber. Berl. Akad. **1911**, 46 und E. O. WIIG und G. B. KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. **52**, 1806. 1932.

Tabelle 1. Eichung der Lampe mit NH_3.

Zustand der Lampe	Belastung in Watt	Mittelwert der Ablesung nach 5 Minuten in cm	Zahl der absorbierten Quanten pro sec
Lampe frisch gereinigt . .	3000	29·2	$4·5 \cdot 10^{18}$
Lampe 10 Std. gebrannt .	3000	16·2	$2·5 \cdot 10^{18}$
20 Std. gebrannt.	3000	9·4	$1·5 \cdot 10^{18}$
40 „ „	3000	7·8	$1·2 \cdot 10^{18}$
Lampe gereinigt.	3000	29·3	$4·5 \cdot 10^{18}$

Die Eichung ist aus zwei Gründen nicht völlig genau. Erstens ist nämlich die Absorption von NH_3 nicht kontinuierlich, sondern besteht aus Prädissoziationsbanden, zwischen denen das Gas durchlässig ist. *Hg*-Linien, die in diese Absorptionsminima fallen, werden also nach dieser Methode nicht mitgemessen. Ein Vergleich des von LEIFSON[1]) ausgemessenen NH_3-Spektrums mit dem *Hg*-Spektrum zeigt zwar, dass die intensivsten *Hg*-Linien im Bereich von 2200 bis 1850 Å auf die Absorptionsmaxima der Banden fallen, doch lässt sich der Bruchteil der in diesem Spektralbereich durchgelassenen Strahlung nicht ohne weiteres abschätzen. Weiterhin muss bei der Bestimmung der tatsächlich wirksamen Lichtintensität für die nachfolgenden photochemischen Reaktionen der Umstand berücksichtigt werden, dass die Absorption der untersuchten Ionen und Säuren etwas weiter nach langen Wellen reicht als die des NH_3. In der vorliegenden Arbeit ist die Zahl der umgesetzten Moleküle immer auf die Zahl der mit der NH_3-Zersetzung bestimmten (in der Tabelle 1 angegebenen) Quanten bezogen. Aus den beiden angeführten Unvollkommenheiten folgt, dass diese Zahlen eine obere Grenze für die Quantenausbeute liefern, aber richtige Relativzahlen für die Ausbeuten bei den verschiedenen Reaktionen geben. In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden die tatsächlichen Quantenausbeuten genauer bestimmt. Sie sind durchweg kleiner (bis zu einem Faktor $^1/_2$), als die in dieser Arbeit auf die NH_3-Zersetzung bezogenen Umsätze.

Den molekularen Extinktionskoeffizienten entnimmt man für die Acetationen den Messungen von H. LEY und B. ARENDS[2]). Unter Zugrundelegung dieser Werte wurde die Konzentration der belichteten Lösung meistens so gewählt, dass eine praktisch vollständige Ab-

[1]) S. W. LEIFSON, Astrophys. J. **63**, 73. 1926. [2]) H. LEY und B. ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 234. 1929 und loc. cit.

sorption eintrat. Die stündlichen Umsätze betrugen bei einer Quantenausbeute von Eins etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Mole.

Es ist zunächst in der Tabelle 2 das Versuchsmaterial für die Acetatlösung zusammengestellt. Als photochemische Zersetzungsprodukte erscheinen Kohlensäure und Methan, von denen die erstere in Lösung bleibt bzw. bei Zusatz von Barytlauge als Bariumcarbonat ausfällt. Die Quantenausbeute, bezogen auf Methan, ist im Höchstfalle, nämlich in der „neutralen“ ($p_H \sim 8{\cdot}0$) Lösung, 0·065. In den alkalischen Lösungen ist die Quantenausbeute, bezogen auf Methan, noch kleiner und auch die Quantenausbeute der Gesamtzersetzung (bei Berücksichtigung des entwickelten H_2) bleibt hinter dem Wert von 0·065 zurück, so dass die Rückbildung mindestens $93\frac{1}{2}\%$ beträgt.

Tabelle 2.

NH_3 Lichtstärke	Belichtungszeit in Min.	Zusatz	Gaszusammensetzung des entwickelten Gases	Quantenausbeute der CH_4-Bildung bezogen auf die „NH_3-Intensität“
$3{\cdot}1 \cdot 10^{18}$	180	—	100% CH_4	0·065
$1{\cdot}3 \cdot 10^{18}$	980	Gesättigte Barytlauge	32% H_2, 68% CH_4	0·021
$1{\cdot}4 \cdot 10^{18}$	780	1 norm. KOH	38% H_2, 61·5% CH_4	0·021
$1{\cdot}4 \cdot 10^{18}$	360	1 „ KOH	42% H_2, 58% CH_4	0·015

In dem zweiten Versuch der Tabelle 2 wurde die entstandene Kohlensäure gravimetrisch als Bariumcarbonat bestimmt und innerhalb der Fehlergrenze in gleicher molekularer Menge mit dem entwickelten Methan gefunden.

Die einfachste Erklärung der $CH_4 + CO_2$-Bildung ist eine Folgereaktion des sich rückbildenden Ions CH_3COO' mit dem Wasser. Bei seiner Rückbildung wird eine grosse Wärme frei und diese scheint in einigen Prozent der Fälle auszureichen, um eine Reaktion nach dem Schema

$$CH_3COO' \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ H \end{array} + \begin{array}{c} COO' \\ OH \end{array}$$

mit dem Wasser einzuleiten. Da diese Reaktion mit geringer Wärmetönung vor sich geht, enthalten die Produkte $CH_4 + HCO_3'$ im wesentlichen noch die Rückbildungsenergie, aber im Mittel nur je die Hälfte und somit ist einer weiteren Folgereakeion die Möglichkeit genommen. Dass die obige Reaktion bei der Rückbildung des Ions

nur in einigen Prozent der Fälle eintritt ist durch den gleichen Umstand, nämlich durch die Zerstreuung der Energie, bedingt. Das rückgebildete Ion wird gleichzeitig hydratisiert und diese starke Kopplung mit dem Lösungsmittel führt die Reaktionswärme an mehrere H_2O-Moleküle ab, so dass auf das Ion entfallende Teil nur selten zur Einleitung weiterer Reaktionen genügt.

Der Bildung von Dithionsäure in kleinen Mengen beim Sulfit entspricht hier das Auftreten kleiner Mengen von Bernsteinsäure. In einer 28 Stunden belichteten Lösung von 0·1 norm. Natriumacetat + $^1/_{10}$ norm. Natronlauge wurde die Bernsteinsäure durch Ausfällen des Bariumsuccinats in alkalischer Lösung qualitativ nachgewiesen, nachdem die Essigsäure nach vorherigem Ansäuern mittels Wasserdampf entfernt wurde. Aus dem Bariumsalz isolierte Bernsteinsäure war für eine quantitative Bestimmung jedoch nicht ausreichend. Sie entspricht notwendig stöchiometrisch der Entwicklung des Wasserstoffgases, da ein Lichtquant immer ein Wasserstoffatom und ein Essigsäureradikal hervorbringt, und diese beiden Substanzen gleichzeitig entweder durch Rückbildung oder durch Entstehung von Methan und Kohlensäure oder von Bernsteinsäure und Wasserstoff in gleichen molaren Mengen verschwinden müssen. Die wichtigste Nebenreaktion der Sulfitbelichtung, welche dort in der Entstehung von Wasserstoffgas und Schwefelsäure bestand, wurde hier nicht gefunden, offenbar weil die entsprechende Bildung von Acetopersäure im Vergleich zu der Bildung von Schwefelsäure thermochemisch sehr viel schwerer vor sich geht. Mit dem Fehlen des Vorgangs, der der Bildung von Wasserstoff und Schwefelsäure beim Sulfit entspricht, tritt auch ein Unterschied in der Wasserstoffentwicklung durch Zusatz von Alkali auf. Während beim Sulfit steigende Alkalität die Wasserstoffentwicklung, die mit der Schwefelsäurebildung parallel geht, vermindert und die Rückbildung erhöht, wird hier ein doppelter Unterschied beobachtet. Die Wasserstoffentwicklung wird nämlich durch steigende Alkalität erhöht, und es zeigt sich zugleich im Gegensatz zum Sulfit, dass an Stelle des Alkalis auch Neutralsalzzusatz eine Erhöhung der Wasserstoffentwicklung zur Folge hat. Trotz dies unterschiedlichen Verhaltens ist es denkbar, dass die Ursache für die Änderung der Zersetzungsreaktionen in beiden Fällen im wesentlichen dieselbe ist. Wie bei der Monothionsäure, je nachdem man die Valenzlücke am Sauerstoff oder am Schwefel hat, die Dithionsäurebildung möglich oder ausgeschlossen erscheint, kann hier ein Konstitutions-

unterschied der bei der Lichtabsorption entstehenden Radikale in Betracht kommen, der bei der Essigsäure z. B. durch die beiden Formen

$$O=C\langle{CH_3 \atop O-} \quad \text{und} \quad O=C\langle{CH_2- \atop OH}$$

zum Ausdruck gebracht werden kann. Von ihnen kann offenbar die zweite, aber nicht die erste, sich zu Bernsteinsäure dimerisieren, so dass man in schwach alkalischer Lösung die erste Formel und in stark alkalischer die zweite anzunehmen hätte. Dieselbe Konstitutionsverschiedenheit könnte statt durch Alkali auch durch Neutralsalzzusatz bedingt sein, ohne dass der Umfang der bisherigen Versuche uns erlaubte, andere Möglichkeiten für die Neutralsalzwirkung auszuschliessen. Insbesondere kann man an assoziierte Salzmoleküle denken, die bei der verhältnismässig hohen in Frage kommenden Alkali- oder Salzkonzentration in nennenswertem Umfang zugegen sein werden und mitwirken mögen.

Das Verhalten des Formiations ist ein wenig verwickelter als das des Acetations.

Die Zersetzung von reinem etwa 1 norm. Natriumformiat bei $p_H=8$ ergab ein Gas von der Zusammensetzung 6·6% CO_2, 19% CO und 84% H_2. Das Auftreten von Kohlenoxyd hat keine Analogie bei der Zersetzung von Acetat und scheint für die Möglichkeit eines Zerfalls nach der Gleichung

$$HCOO'(H_2O)=H_2O+CO+OH'$$

zu sprechen. Bei der undissoziierten Säure wurde auch ein Zerfall nach[1])

$$HCOOH+h\nu=CO+H_2O$$

neben dem normalen

$$HCOOH+h\nu=H_2+CO_2$$

beobachtet, wobei die erstere Art von Zerfall eine der Ameisensäure spezifische Reaktion zu sein scheint.

Die Untersuchung der Formiatzersetzung bei Alkalizusatz zeigte, dass die H_2-Bildung durch den Zusatz begünstigt wird, indem aus einer Lösung von 1 norm. $NaOOCH+1$ norm. KOH reines H_2 entwickelt worden ist (ohne CO oder sonstige Verunreinigungen). Doch bleibt die Rückbildung auch bei Alkalizusatz der Hauptvorgang, da Quantenausbeute der H_2-Entwicklung etwa $^1/_8$ beträgt (bezogen auf die NH_3-Intensität).

---

[1]) ALLMAND und REEVE, J. chem. Soc. London **129**, 2834 und 2852. 1926.

Bei Alkalizusatz wurde die Lösung nach der Belichtung auf Oxalsäure untersucht, deren Bildung analog der Bernsteinsäurebildung bei Zersetzung des Acetations zu erwarten war. Es ergab sich in einem $4^1/_2$stündigen Versuch 0·0068 Mol Oxalsäure, wobei gleichzeitig 0·0175 Mol H_2 entwickelt worden sind. Es zeigt sich also, dass mehr als ein Drittel der H_2-Bildung nicht durch die äquivalente Bildung von CO_2 begleitet ist, sondern dass die Endzersetzung folgende zwei Wege nehmen kann:

$$HCOO + H = H_2 + CO_2$$

und

$$2(HCOO + H) = H_2 + (HCOO)_2.$$

Die Verhältnisse bei der Zersetzung des Bernsteinsäureions sind sehr ähnlich denen, die bei der Zersetzung des Acetations beobachtet wurden. Eine etwa 1 norm. bernsteinsaure Natriumlösung ohne Zusätze liefert auch nach stundenlangem Belichten kein Gas. Die zur Bildung von Methan + Kohlensäure analoge Zersetzungsreaktion des Ions lautet hier nämlich:

$$HOOCCH_2CH_2COO' \rightarrow CH_3CH_2COO' + CO_2,$$

und da beide Reaktionsprodukte in der Lösung bleiben, erfolgt keine Gasentwicklung. Beim Zusatz von Alkali in einer Konzentration 0·1 bis 1·0 norm. trat auch hier eine H_2-Entwicklung auf. Das entwickelte Gas besteht aus 100 % H_2 und die Gasentwicklung war bei einer Lichtstärke von $1{\cdot}9 \cdot 10^{18}$ Quanten/sec 0·085 cm^3/min. Die Quantenausbeute dieser geringen H_2-Entwicklung beträgt demnach etwa 0·02. Wurde der Zusatz von Alkali durch $NaCl$ ersetzt, so trat die Wasserstoffentwicklung in etwa demselben Masse auf.

Teil II.

Photochemisches Verhalten nichtionisierter organischer Säuren.

Die Lichtabsorption der freien aliphatischen Carbonsäuren (R–$COOH$), ihrer Ester und Salze wurde bereits von verschiedener Seite untersucht, so von Henri[1]) und in neuerer Zeit von Ley und Arends[2]). Es zeigte sich, wenn wir von Feinheiten zunächst absehen, dass die Absorption der Säuren, ihrer Ester, mit Ausnahme der Ameisensäurederivate, weitgehend ähnlich ist, fast unabhängig von Kohlenstoffzahl und Lösungsmittel, in der Gegend von etwa 2300 Å beginnend, sich kontinuierlich nach den kürzeren Wellenlängen erstreckt.

[1]) v. Henri, Photochemie, S. 90. [2]) Ley und Arends, loc. cit.

Es wurden Essigsäure, Propionsäure, Normalbuttersäure und Bernsteinsäure untersucht. Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren lässt es vermuten, dass der zugrundeliegende Elektronensprung und photochemische Primärprozess bei allen diesen Säuren derselbe ist. Über die Zersetzung der erwähnten Säuren gibt es nur wenig Angaben[1]).

a) Zerfall der Essigsäure in wässeriger Lösung.

Zur Untersuchung diente meist eine 1 norm. Säure, die durch Lösen reinster Essigsäure in destilliertem Wasser hergestellt wurde. In der 1 norm. Essigsäure hat man fast nur undissoziiertes CH_3COOH, so dass in dieser Konzentration die Lichtabsorption und Zersetzung diesem Molekül zuzuschreiben ist (der ionisierte Anteil beträgt bei dieser Konzentration etwa 0·4%, $K_c = 0{\cdot}18 \cdot 10^{-4}$). Beim Belichten der Lösung beginnt dieselbe bald ein Gas zu entwickeln, aber die Geschwindigkeit der Gasentwicklung erreicht nur allmählich ihr Maximum. Anfangs löst sich das durch die Zersetzung freiwerdende Gas in der Reaktionsflüssigkeit und diese wird stark übersättigt, ehe die Gasentwicklung ihr Maximum erreicht. Nun bleibt Gasentwicklungsgeschwindigkeit eine Zeitlang konstant (während dieser Zeit bleibt offenbar die Übersättigung auch konstant), aber nach 2 Stunden Belichtung beginnt sie wieder abzunehmen. Diese Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit wird nicht nur durch die Abnahme der Lichtintensität im Laufe eines Versuchs bedingt, sondern rührt von der geringfügigen Bildung von gelblichen organischen Kondensationsprodukten her, die sich in einer dünnen Haut an das zentrale Rohr der Lampe ansetzen und auf diese Weise das Licht in nicht näher bestimmtem Ausmass abschwächen. Für die Bestimmung der Quantenausbeute ist die maximale Geschwindigkeit der Gasentwicklung massgebend.

In der Tabelle 3 sind die Versuchsergebnisse dreier Versuche zusammengestellt, aus denen die absolute Grösse der Gasentwicklung zu ersehen ist. Der Mittelwert und das Maximum der Gasentwicklung, bezogen auf gleiche Lichtstärke, ist innerhalb der Versuchsfehler konstant.

---

[1]) Berthelot und Gaudechon, C. r. **150**, 56. 1913. Die Ergebnisse von Berthelot und Gaudechon sind nicht im Einklang mit den unseren. Ihre Analyse muss aber bei den geringen Mengen an Reaktionsprodukten, die sie erhalten haben, sehr ungenau gewesen sein, so dass wir auf diese Arbeit nicht einzugehen brauchen.

Tabelle 3.

„NH_3-Lichtstärke" der Lampe in Quanten	Konzentration der Säure am Anfang	Belichtungszeit in Min.	Mittelwert der Gasentwicklung in cm^3/min	Maximum der Gasentwicklung in cm^3/min	„Maximum" durch Lichtstärke
$4{\cdot}5 \cdot 10^{18}$/sec	0·99 norm	472	4·7	7·0	1·55
$2{\cdot}5 \cdot 10^{18}$/sec	0·99 „	360	2·8	3·8	1·52
$3{\cdot}2 \cdot 10^{18}$/sec	1·11 „	146	4·1	4·53	1·43

Die Analyse des entwickelten Gases ergab bei allen Versuchen rund 50% CH_4 und 50% CO_2 (Fehlergrenze ± 1%) ohne nennenswerte Verunreinigungen. Für jedes gebildete Molekül CO_2 oder CH_4 verschwindet notwendig ein Molekül Essigsäure. Titrationen durch Probeentnahme während der Belichtung und nach Beendigung des Versuchs zeigten jedoch, dass die Aciditätsabnahme stets grösser war, als der aus der Gasentwicklung berechnete Säureverbrauch. Die zur Gasentwicklung zusätzliche Säurezersetzung kann nicht auf die erwähnte Bildung geringer Mengen Kondensationsprodukte zurückgeführt werden, denn diese beträgt höchstens einige Prozente der Gesamtzersetzung, während die tatsächliche Abnahme an Essigsäure bis zu 1·85mal grösser war, als die aus der Gasentwicklung berechnete. In der Tabelle 4 sind für die obigen drei Versuche die Gesamtmengen an CO_2 bzw. CH_4 und die tatsächliche Säurezersetzung in Molen angegeben.

Tabelle 4.

Belichtungszeit in Min.	Mole CH_4 bzw. CO_2 gebildet	Mole CH_3COOH zersetzt	Verhältnis CH_3COOH/CH_4	Ausbeute der CO_2-Bildung bezogen auf die „NH_3-Intensität"	Ausbeute der Säurezersetzung bezogen auf die „NH_3-Intensität"
472	0·038	0·055	1·45	0·32	0·47
360	0·021	0·035	1·66	0·31	0·51
146	0·0125	0·024	1·85	0·30	0·56

Die Ergebnisse lehren, dass neben der Spaltung der Essigsäure in CH_4 und CO_2 eine zweite säureverbrauchende Reaktion in erheblichem Umfang erfolgt. So wurden im ersten Versuch verbraucht 55 Millimole Essigsäure, als CH_4 und CO_2 gefunden 38 Millimole Essigsäure, daneben aber als Ameisensäure wiedergefunden 13 Millimole. Auf Analysenfehler und für die Bildung von Kondensationsprodukten

sind 4 Millimole Essigsäure in Rechnung zu stellen. Analog ist der Sachverhalt bei den anderen Versuchen der Tabelle 4. Diese Resultate gestatten die Deutung durch die zwei Reaktionen:

$$CH_3COOH + h\nu = CH_4 + CO_2$$

und

$$CH_3COOH(H_2O) + h\nu = CH_3OH + HCOOH.$$

Der Methylalkohol tritt im Reaktionsergebnis als Ameisensäure- bzw. Essigsäureester auf und ruft den überschüssigen Säureverbrauch hervor.

In der 4. Spalte der Tabelle 4 ist die Quantenausbeute des ersten Prozesses, bezogen auf die „NH_3-Intensität" der Lampe, aus der maximalen Gasentwicklung berechnet. Wie erwähnt (siehe S. 126), stellen diese Ausbeuten einen oberen Grenzwert für die tatsächliche Quantenausbeute der Essigsäurezersetzung dar. In der letzten Spalte ist die Quantenausbeute der Säurezersetzung aus dieser Zahl durch Multiplikation mit den Zahlen der 3. Spalte erhalten, indem angenommen wurde, dass diese Verhältniszahl während der ganzen Versuchsdauer konstant bleibt und dass die Quantenausbeute beider Prozesse im ganzen Absorptionsspektrum von der Wellenlänge unabhängig ist.

b) Der Zerfall der Propionsäure in wässeriger Lösung.

Der Zerfall der Propionsäure in wässeriger Lösung ist dem der Essigsäure weitgehend ähnlich, nur ist die Ausbeute der Zersetzung grösser als bei der Essigsäure. Tabelle 5 und 6 orientieren über die Versuchsergebnisse bei der Propionsäure.

Tabelle 5.

Lichtstärke der Lampe in Quanten	Konzentration der Säure am Anfang	Belichtungszeit in Min.	Mittelwert der Gasentwicklung in cm^3/min	Maximum der Gasentwicklung in cm^3/min	„Maximum" durch Lichtstärke
$2{\cdot}6 \cdot 10^{18}$/sec	0·795 norm	215	12·5	14·8	5·7
$3{\cdot}5 \cdot 10^{18}$/sec	0·995 „	60	23·0	23	6·5
$4{\cdot}5 \cdot 10^{18}$/sec	1·15 „	440	7·9	25	5·6

Die Gasentwicklungsgeschwindigkeit fällt auch hier infolge des Ansetzens der Kondensationsprodukte am zentralen Rohr ab. Versuche mit längerer Belichtungszeit wurden lediglich zur Ansammlung der in der Flüssigkeit verbleibenden Reaktionsprodukte gemacht.

Tabelle 6.

Belichtungszeit in Minuten	Mole CH_4 bzw. CO_2 gebildet	Mole Säure zersetzt	Verhältnis Säure/CH_4	Quantenausbeute der CO_2-Bildung bezogen auf die „NH_3-Intensität"	Quantenausbeute der Säurezersetzung bezogen auf die „NH_3-Intensität"
215	0·056	0·08	1·43	1·19	1·70
60	0·029	0·0416	1·43	1·37	1·96
440	0·072	0·104	1·45	1·16	1·68

Die Analyse des entwickelten Gases ergab 50% CO_2 und 50% C_2H_6 ohne jede Verunreinigung. (Das Gas ist vollständig in flüssiger Luft kondensierbar, also frei von CH_4 oder CO.)

Man sieht, dass die Gasentwicklung kleiner ist als die Säurezersetzung, und wir haben auch hier die zwei Reaktionswege der Zersetzung:

$$CH_3CH_2COOH + h\nu = C_2H_6 + CO_2$$

$$CH_3CH_2COOH(H_2O) + h\nu = C_2H_5OH + HCOOH.$$

In der belichteten Lösung des Versuchs mit der Belichtungszeit 440 Minuten wurde nach dem Verseifen der Äthylalkohol qualitativ nachgewiesen, und die Ameisensäure quantitativ bestimmt. Es ergaben sich 0·03 Mole Ameisensäure, wiederum in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Überschusszersetzung der Säure erwarteten Wert von 0·032 Mole. Die Ausbeute der Propionsäurezersetzung ist etwa viermal so gross wie die der Essigsäure. Weitere Versuche zeigten[1], dass die tatsächliche Quantenausbeute auch in diesem Falle unter Eins bleibt.

c) Die Zersetzung der Buttersäure in wässeriger Lösung.

Die Zersetzung der Buttersäure wurde nicht eingehend untersucht, da die Neigung zur Bildung von Kondensationsprodukten bei der Belichtung gross war. Im Anfangsstadium der Belichtung ist die Reaktion auch hier sauber, doch bleibt die Gasentwicklung hinter der Säurezersetzung um einen noch grösseren Betrag als bei der Propionsäurezersetzung zurück. Das entwickelte Gas besteht aus 37% CO_2, 37% C_3H_6 und 23% C_2H_4.

[1]) Erscheint demnächst.

Hier kommen offenbar vier Wege der Zersetzung in Betracht:

$$CH_3CH_2CH_2COOH + h\nu = CH_3CH_2CH_3 + CO_2,$$
$$CH_3CH_2CH_2COOH + h\nu = CH_2 = CH_2 + CH_3COOH,$$
$$CH_3CH_2CH_2COOH(H_2O) + h\nu = CH_3CH_2CH_2OH + HCOOH,$$
$$CH_3CH_2CH_2COOH(H_2O) + h\nu = CH_3CH_2OH + CH_3COOH.$$

Propylalkohol und Äthylalkohol wurden nicht experimentell nachgewiesen. Die Ausbeuten, bezogen auf die NH_3-Intensität der Lampe, waren: CO_2- bzw. Propanbildung 0·27, Äthylenbildung 0·17, Gesamtsäurezersetzung 1·2. (Diese letztere Zahl ist aus der Gesamtmenge der zersetzen Säure in einem 3stündigen Versuch bei Unterstellung einer ungeschwächten Lichtintensität berechnet, also in der Tat grösser.)

d) Die Zersetzung der Bernsteinsäure in wässeriger Lösung.

Das Verhalten der Bernsteinsäure (Tabelle 7) im Licht kennzeichnet die Zersetzung zweibasischer Säuren. Belichtet wurden etwa 0·5 mol. Lösungen.

Tabelle 7.

„NH_3-Lichtstärke“ der Lampe	Belichtungszeit in Min.	Mittelwert der Gasentwicklung in cm³/min	Maximum der Gasentwicklung in cm³/min	Ausbeuten der Säurezersetzung, bezogen auf die „NH_3-Intensität“	
3·6	65	9·5	10·2	1·07	nicht bestimmt
2·0	180	5·4	6·7	1·25	„ „
4·5	160	12·3	14·5	1·20	1·8
3·1	95	8·2	9·2	1·10	2·0

Das entwickelte Gas besteht aus 90 bis 91 % CO_2 und 9 % C_2H_6. Die Hauptmenge der CO_2-Entwicklung wird durch die Gleichung

$$HOOCCH_2CH_2COOH + h\nu \rightarrow CO_2 + CH_3CH_2COOH$$

wiedergegeben. Für das Auftreten des Äthans ist man im ersten Moment geneigt, die Bildung der Propionsäure und deren sekundäre Zersetzung anzunehmen. Diese Zersetzung der Propionsäure kann aber schwerlich durch Absorption eines neuen Lichtquants photochemisch erfolgen. Die Äthanbildung wird bald nach Versuchsbeginn im vollen Umfang beobachtet, so dass man eine Anhäufung der Propionsäure, die ausreicht, um 9 % des Lichtes zu absorbieren, nicht annehmen kann. Man wird also annehmen, dass die bei der Kohlensäureabspaltung entstehende Propionsäure in 9 % der Fälle genug Schwingungs-

energie mitbekommt[1]), um in Äthan und CO_2 zu zerfallen. Die Gesamtgleichung wird dann:

$$\begin{matrix} CH_2 - COOH \\ CH_2 - COOH \end{matrix} + h\nu \rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2.$$

Die Aciditätsabnahme der Lösung ist auch hier etwas grösser als die CO_2-Entwicklung (pro entstandenes CO_2-Molekül sollte ein $H^{\cdot}$-Ion bei der Titration weniger erscheinen). Die Bildung von Kondensationsprodukten ist bei der Bernsteinsäure gering, die Gasentwicklung während der Belichtung ist ziemlich konstant; die überschüssige Aciditätsabnahme wird auf ähnlichen Reaktionen beruhen müssen wie bei den einbasischen Säuren. Die in der Tabelle 7, Spalte 6, angegebenen Quantenausbeuten sind pro verschwundene Carboxylgruppe zu verstehen.

Zersetzung im Dampfzustand.

Der wichtigste Punkt, der bei der Untersuchung der Säuren im gelösten Zustand undeutlich bleibt, ist die Frage, ob nach der Absorption des Lichtes das angeregte Molekül eine Zersetzung ohne Beteiligung des Lösungsmittels erfährt oder ob es mit dem Lösungsmittel weiter reagiert. Aus der Beobachtung im Dampfzustand lernen wir, dass es eine Reaktion des angeregten Moleküls „in sich" gibt, die im Fall der Essigsäure in einem Akt (ohne Stösse) zur Umlagerung in $CH_4 + CO_2$ führt. Im gelösten Zustand tritt mit dieser Reaktion eine Reaktion des angeregten Moleküls mit dem Lösungsmittel in Wettbewerb. Hinsichtlich der Reaktion, die das angeregte Molekül „in sich" erfährt, zeigt sich bei den hier behandelten Fällen, dass die Lichtenergie nicht dazu verwendet wird, um eine chemische Bindung zu lösen, sondern dass bei der Anregung des Moleküls eine Aktivierungswärme[2]), welche eine spontane Umlagerung des Moleküls behindert, überwunden wird. Die innere Umlagerung ist in den Fällen notwendig mit dem Zerfall des Moleküls in mindestens zwei Bruckstücke verbunden, bei denen ein Prädissoziationsspektrum

[1]) Die Abspaltung von CO_2 geht mit geringem Wärmeverbrauch vor sich, so dass die bei der Lichtabsorption aufgenommene Energie im wesentlichen (sofern sie nicht an die umgebenden Wassermoleküle abgegeben wird) in den Spaltstücken enthalten ist. [2]) Über die Grösse dieser Aktivierungswärme kann man zur Zeit noch nichts aussagen, aber es ist sicher kleiner als die Energie, die im ultravioletten Absorptionsgebiet dem Molekül zugeführt wird. Der Zerfall der wässerigen Essigsäure in $CO_2 + CH_4$ erfolgt nämlich in Gegenwart von Uransalzen schon bei wesentlich längeren Wellen. Siehe NEUBERG, Bioch. Z. **13**, 305. 1908; **27**, 21. 1910; **29**, 279. 1910; **39**, 158, 1912 und BAUR u. REBMANN, Helv. chim. Acta **5**, 221. 1922.

oder ein kontinuierliches Absorptionsspektrum vorliegt[1]). Sind diese Bruchstücke abgesättigte Moleküle (dies kann nur beim Zerfall mehr als dreiatomiger Moleküle eintreten), so wird die absorbierte Energie, da die abgesättigten Zerfallsprodukte ähnliche Verbrennungswärme haben wie das ursprüngliche Molekül, im wesentlichen als innere Energie der Spaltstücke abgeführt. Dieser Sachverhalt ist grundsätzlich verschieden von dem Sachverhalt beim Elektronenaffinitätsspektrum, und die Verschiedenheit ist darin begründet, dass beim Elektronenaffinitätsspektrum die absorbierte Energie im wesentlichen zur Zerlegung chemischer Bindungen verbraucht wird, und die entstehenden Radikale eine Zeitlang als selbständige Lösungsbestandteile existieren, ehe sie durch Folgereaktionen verbraucht werden. Bei der photochemischen Zerlegung in abgesättigte Moleküle ist nur „während der Lichtabsorption" eine Reaktion mit dem Lösungsmittel möglich, denn die Produkte der Lichtabsorption verlieren bald ihre mitbekommene Energie.

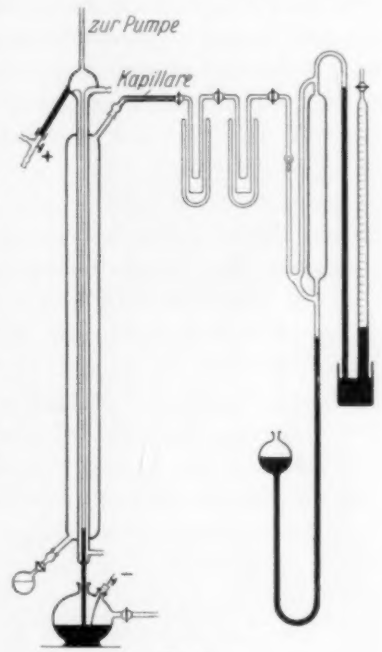


Fig. 1.

Wir wollen zunächst die Ergebnisse über die Zersetzung der dampfförmigen Essigsäure genauer besprechen. Hier ist das wichtigste Ergebnis die Bildung von CH_4 und CO_2 mit einer Verbrennungswärme der Produkte, die von der Verbrennungswärme der dampfförmigen Essigsäure nur 3 kcal verschieden ist.

Die Essigsäure war in einem Vorratskolben an den unteren Schliff der Lampe (siehe Fig. 1) angeschlossen und strömte durch das hochevakuierte Reaktionsgefäss in eine mit Acetonkohlensäure gekühlte Falle. Vor der Falle war eine Bremskapillare eingeschaltet, so dass

[1]) Während des Druckes kommt uns das druckfertige Manuskript der Abhandlung von J. Franck, H. Sponer und Teller über die Prädissoziationsspektren dreiatomiger Moleküle zu. Soweit diese Arbeit auf die hier erwähnten Fälle Bezug hat, besteht Übereinstimmung.

in der Lampe die Essigsäure einen Dampfdruck von etwa 5 bis 10 mm *Hg* hatte. Hinter der Falle mit Acetonkohlensäure war ein zweites Ausfriergefäss mit flüssiger Luft angebracht, in der ein Teil der bei der Belichtung des Essigsäuredampfes entstandenen Gase kondensiert wurde, während der unkondensierbare Anteil mit einer Töpler-Pumpe (siehe Fig. 1) aus dem Reaktionsgefäss ständig entfernt wurde. Die Strömung des Essigsäuredampfes im Laufe der Belichtung war also auf diese Weise durch keinerlei Fremdgase gestört. Das durch die Töpler-Pumpe abgepumpte Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und, nachdem es auf Atmosphärendruck gebracht war, analysiert. Analog wurde nach Beendigung des Versuchs der kondensierbare Anteil mit der Töpler-Pumpe auf normalen Druck komprimiert und ebenfalls analysiert.

Die während der Belichtung in gleichen Zeiten entwickelte Gasmenge nimmt allmählich ab, denn auch in diesen Versuchen bildeten sich gelbe Kondensationsprodukte, die das Licht abschwächten.

Ein 3stündiger Versuch ergab 34·6 cm³ unkondensierbares und 49 cm³ kondensierbares Gas. Die Gesamtzusammensetzung war 41% CO_2, 23% CH_4, 17·5% CO, 17·5% C_2H_6 und 1% H_2, wobei CO_2 und C_2H_6 (und Spuren von Acetylen) den kondensierbaren, $CO+CH_4+H_2$ den unkondensierbaren Teil ausmachten. Der geringe Wasserstoff ist offenbar nur von untergeordneter Bedeutung und stammt vielleicht aus der Zersetzung der erwähnten Kondensationsprodukte.

Die Zersetzung des Essigsäuredampfes liefert ein komplizierter zusammengesetztes Gas als die Essigsäure in wässeriger Lösung, weil die Essigsäure in Dampfform zum Teil zu Doppelmolekülen assoziiert ist. Das Gleichgewicht der beiden Molekülformen hat Holland[1]) bestimmt. Aus seinen Messungen folgt bei einem Totaldruck von $p=10$ mm $Hg=0{\cdot}013$ Atm. der Dissoziationsgrad $\alpha=$etwa 0·2, d. h., dass das Verhältnis der Einfachmoleküle zu den Doppelmolekülen $\frac{2\alpha}{1-\alpha}={}^1/_2$ beträgt. Wir haben also in Dampfform bei unseren Versuchsbedingungen beide Molekülformen in ähnlichen Mengen. Die Absorption der Einfachmoleküle kennen wir aus der Lösung der Essigsäure in H_2O, die der Doppelmoleküle aus ihrer Lösung in Hexan, sie sind weitgehend ähnlich, so dass in beiden Fallen der Elektronensprung im wesentlichen derselbe sein muss. Orientierende Versuche zeigten, dass die Lichtabsorption der Essigsäure auch in Dampfform

[1]) Holland, Z. Elektrochem. **18**, 234. 1912.

kontinuierlich ist (Dispersion des benutzten STEINHEILschen Quarzspektrographen betrug etwa 5 Å/mm bei 2000 Å) und in demselben Spektralbereich liegt (merkliche Absorption bei 2250 Å bei einer Schichtdicke von 2 cm und 30 mm Druck), wie die Absorption der wässerigen Lösung. Der photochemische Vorgang bei dieser kontinuierlichen Lichtabsorption liefert notwendig mit der Quantenausbeute Eins Bruchstücke der Essigsäure. Eine rohe Abschätzung zeigt, dass dies angenähert stimmt. Bei 10 mm Druck ($= 6 \cdot 10^{-4}$ mol.) ergibt sich für die absorbierte Lichtintensität unter Zugrundelegung des Extinktionskoeffizienten der wässerigen Essigsäure $\varepsilon = 40$:

$$10^{-\frac{40 \cdot 6}{10000} 1} \approx 5\%,$$

also bei einer Lichtstärke von $4 \cdot 10^{18}$ Quanten/sec zersetzte Moleküle $2{\cdot}0 \cdot 10^{17}$. Tatsächlich ergab sich aus dem Mittelwert der in der ersten $^1/_2$ Stunde der Belichtung $1{\cdot}7 \cdot 10^{17}$ gebildeten CO_2-Moleküle pro Sekunde, also in Anbetracht der grossen Fehler der Absorptionsberechnung eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert. Die Deutung der Spaltungsergebnisse misslingt, wenn wir als den Primärakt die Abspaltung von H-Atomen annehmen. Dagegen verhilft eine photochemische Umlagerung als Primärvorgang zum Verständnis der Reaktionsprodukte nach:

$$O = C \begin{matrix} \diagup CH_3 \leftarrow \\ \diagdown OH \cdots \end{matrix} + h\nu \rightarrow CH_4 + CO_2. \qquad (1)$$

Es wurde schon auf S. 136 darauf hingewiesen, wie diese Art von photochemischem Zerfall zustande kommt. Derartige Lichtreaktionen sind auch bei anderen organischen Molekülen bekannt und insbesondere hat R. G. W. NORRISH und F. W. KIRKBRIDE[1]) gezeigt, dass die photochemische Zersetzung der gemischten Ketone $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > CO$ in einem Akt zu $R_1R_2 + CO$ führt, da in den Reaktionsprodukten nie die Kohlenwasserstoffe R_1R_1 und R_2R_2 auftreten.

Bei den Doppelmolekülen müssen wir auch den gleichen Primärprozess, durch die Anregung des Moleküls induzierte Verschiebung des H-Atoms, annehmen, die dann eine Reaktion des Moleküls „in sich" hervorruft, doch werden hier die Reaktionsprodukte verschieden ausfallen, je nach der aktuellen gegenseitigen Orientierung der beiden Essigsäuremoleküle im $(CH_3COOH)_2$.

[1]) R. G. W. NORRISH und F. W. KIRKBRIDE, Trans. Farad. Soc. 27, 404. 1931.

Zwei Grenzfälle der gegenseitigen Lage mit der zugehörigen photochemischen Zersetzung kann man in Projektion durch folgende Schemen wiedergeben[1]):

I.
$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ O = C \langle\rangle C = O + h\nu = CH_4 + CO_2 + CH_3COOH \\ OH \quad OH \end{array} \tag{2}$$

II.
$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ O = C \langle \; CH_3 + h\nu = C_2H_6 + CO_2 + CO + H_2O. \\ O = C \langle \; O\,H \\ \qquad\quad OH \end{array} \tag{3}$$

In II zerfällt das Molekül durch Verschiebung von H in C_2H_6, CO_2 und CO, die in Summa dieselbe Verbrennungswärme von rund 440 kcal haben.

Durch die Gleichungen (1), (2) und (3) können wir für die Zusammensetzung der entstehenden Gase zwei stöchiometrische Beziehungen angeben: Die Summe von $CH_4 + CO$ (oder C_2H_6) muss dem CO_2 entsprechen und gleichviel Kohlenoxyd und Äthan auftreten. Man sieht (wenn wir von der kleinen Menge H_2 absehen), dass diese Beziehung bei dem angegebenen Versuch erfüllt ist. Das Verhältnis von CH_4 zu CO (bzw. C_2H_6) variiert etwas von Versuch zu Versuch, was vor allem auf die Verschiebung des Verhältnisses der Partialdrucke CH_3COOH und $(CH_3COOH)_2$ bei geringer Änderung des Totaldruckes zurückzuführen ist.

e) Versuche über die Zersetzung der Essigsäure in Hexanlösung.

Wie schon erwähnt, enthält die Hexanlösung der Essigsäure vorwiegend Doppelmoleküle, so dass in dieser Lösung nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch der Assoziationszustand anders ist als in wässeriger Lösung.

Die Versuche wurden auch hier mit einer etwa molaren Lösung ausgeführt und der Gang der Versuche war der gleiche, als bei denen in wässeriger Lösung. Die Gasentwicklung ist hier kleiner, als bei der Essigsäure in wässeriger Lösung, und zwar betrug der Mittelwert der Gasentwicklung 0·5 bis 0·68 cm³/min bei einer Lichtstärke von $4{\cdot}5 \cdot 10^{18}$ Sekunden. Die Zusammensetzung des entwickelten Gases

[1]) Siehe G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 205. 1930. Die Diskussion der Messungen der Dipolmomente des Einfach- und Doppelmoleküls ergibt auch zwei Grenzfälle für die räumliche Konfiguration des Doppelmoleküls.

variiert etwas, je nachdem, ob es am Anfang des Versuchs oder nach längerer Belichtung aufgefangen wird. Die Analyse beim weiter unten angeführten Versuch ergab 13% CO_2, 22% CH_4 und 65% H_2. (In Versuchen von kürzerer Belichtungszeit enthielt das entwickelte Gas bis zu 75% H_2.) Bemerkenswert ist das Auftreten von H_2 als Hauptbestandteil im entwickelten Gas. Die Aciditätsabnahme der Lösung ist um ein Vielfaches grösser, als die aus der Gasentwicklung berechnete und zeigt, dass die Hauptreaktion der Säurezersetzung ohne Gasentwicklung verläuft. Eine weitere sichtbare Veränderung der Lösung im Laufe der Belichtung ist die Ausscheidung einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, die sich im unteren Ansatz der Lampe ansammelt. Die Analyse ergab, dass diese eine wässerige Lösung von Essigsäure war. Offenbar bildet sich während der Belichtung Wasser, das aus der Hexanlösung beim Ausscheiden Essigsäure (entsprechend dem Verteilungskoeffizienten von Essigsäure zwischen Hexan—Wasser) aufnimmt. Die Menge des gebildeten Wassers wurde aus der Differenz des Gesamtgewichts der ausgeschiedenen Flüssigkeit und der durch Titration bestimmten gelösten Essigsäure erhalten. Ausser der Wasserbildung entstehen auch hier gelbe Kondensationsprodukte, die sich zum Teil in Hexan lösen. In der Tabelle 8 sind die Analysenergebnisse eines Versuchs angegeben.

Tabelle 8.

Belichtungszeit	645 Minuten
Lichtstärke	$4·5 \cdot 10^{18}$ Quanten/sec
Gesamt CH_3COOH zersetzt	0·052 Mole
„ CO_2 gebildet	0·017 „
„ CH_4 „	0·0029 „
„ H_2 „	0·0087 „
„ H_2O „	0·052 „
„ Formiat „	0·006 „
„ feste Kondensationsprodukte	0·5 g
„ Öl in Hexan gelöst	2·0 cm³

Quantenausbeute der Säurezersetzung bezogen auf die „NH_3-Intensität" der Lampe: 0·5 (Mittelwert aus mehreren Versuchen).

Das im Hexan gelöste Öl hat zwei Fraktionen: 0·5 cm³, Sdp. etwa 170° C, und 1·5 cm³, Sdp. etwa 200° C. Die Verbrennung der letzteren Flüssigkeit ergab 82·08% C, 13·92% H und 4% O, und enthält somit Kohlenstoffketten von mindestens 28 Gliedern. Eine genauere Untersuchung dieses Öles wurde nicht weiter unternommen, da eine Anreicherung der Substanz durch längeres Belichten wegen

der eigenen Lichtempfindlichkeit nicht möglich erschien. Ob die Substanz absolut einheitlich war, können wir nicht sagen.

Es ist natürlich unmöglich, im einzelnen die Reaktionen anzugeben, die sich bei dieser komplizierten Zersetzung abspielen, wesentlich scheint für uns das Auftreten des H_2 und der Nachweis der Bildung von längeren Kohlenstoffketten. Diese beiden Reaktionsprodukte zeigen nämlich, dass das Hexan durch die primären Spaltprodukte der Essigsäure angegriffen wird. Das infolge der Lichtabsorption in Verschiebung begriffene H-Atom kann hier nämlich mit Hexan nach folgendem Schema reagieren:

$$\begin{array}{llll} CH_3 & & CH_3 & \\ O=C & \times & C=O & H_{14}C_6 + h\nu \rightarrow CH_3COO + H_2 + CH_3COOH \\ & & & \qquad\qquad + C_6H_{13}- \\ OH & & OH & \end{array}$$

Während eine analoge Reaktion mit Wasser $H + H_2O = H_2 + OH$ mit etwa 15 kcal endotherm ist, verläuft die Reaktion $H + C_6H_{14} = H_2 + C_6H_{13}$ viel leichter. Für die Gasreaktion haben K. F. Bonhoeffer und P. Harteck[1]) und H. S. Taylor und D. H. Hill[2]) gezeigt, dass die H-Atome Hexan angreifen.

Die gebildeten Radikale haben die Möglichkeit, zu einem Ester zusammenzutreten oder auch durch Rekombination untereinander nach

$$2\,C_6H_{13} = C_{12}H_{26} \text{ und}$$

$$2\,O=C\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\O-\end{array}\right. = 2\,CH_2-COOH = HOOC(CH_2)_2COOH$$

zu liefern. Auch bei dem die CO_2-Bildung übertreffenden Teil der CH_4-Bildung sind Reaktionen zu höheren kohlenstoffhaltigen Verbindungen möglich, so z. B. die Reaktion:

$$O=C\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\OH\end{array}\right. + h\nu = \begin{array}{c}CH_4\\+\\O=C-O-\end{array} \begin{array}{l}\xrightarrow{\text{mit Hexan}} C_6H_{13}COOH\\ \\ \xrightarrow{\text{mit Hexan}} HCOOC_6H_{13}\end{array}$$

Die Wasserbildung wird auch nicht nur zur Anhydridbildung führen, sondern die noch nicht abgesättigten Radikale können sich

---

[1]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 64. 1928.

[2]) H. S. Taylor und D. H. Hill, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 449. 1929.

ebenfalls mit dem Lösungsmittel umsetzen, wobei die geringere Haftfestigkeit von H an Hexan gegenüber der im H_2O für derartige Reaktionen entscheidend ist.

Erörterung des Vorgangs in wässeriger Lösung.

Die allen Säuren gemeinsame normale Zersetzungsreaktion, für welche unsere Versuche an monomolekularem Essigsäuredampf das Beispiel bilden:

$$OC\left\langle\begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\right. + h\nu = RH + CO_2$$

bzw. bei den zweibasischen Säuren:

$$(CH_2)_n\left\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right. + h\nu = H(CH_2)_n\ COOH + CO_2$$

verläuft in wässeriger Lösung nicht notwendig mit der Quantenausbeute Eins in bezug auf verbrauchte Säure. Neben der Verwendung der absorbierten Lichtenergie zur Lieferung der Aktivierungswärme für die Umlagerung des Moleküls gibt es für eine Reaktion mit dem Lösungsmittel eine Möglichkeit. Infolge der Änderung der Elektronenlage „induzierten" Atomverschiebungen erfolgen verhältnismässig langsam ($\sim 10^{-13}$ sec), so dass während dieser Zeit durch viele Stösse mit dem Lösungsmittel, die im Dampfzustand allein stattfindende Umlagerungsreaktion, in andere Wege geleitet werden kann. Durch derartige Reaktionen erhalten wir neben Methan und Kohlensäure aus Essigsäure Methylalkohol und Ameisensäure, indem ein Molekül Wasser an der Umlagerung sich beteiligt. Auch in diesen Fällen ist die Verbrennungswärme der entstehenden Produkte von der des Ausgangsmaterials nur wenig verschieden, so dass auch in diesen Fällen die absorbierte Energie etwa in Schwingungsenergie der Spaltstücke umgewandelt wird.

Bei steigender Kohlenstoffzahl kann die in den Spaltstücken oder im umlagernden Molekül vorhandene Schwingungsenergie eine chemische Bindung an einer von der Carboxylgruppe entfernteren Stelle sprengen, und auf diese Weise dürfte sich die C_2H_4-Bildung bei der Buttersäurezersetzung erklären. Der erste Schritt bei der Buttersäure ist die Trennung in

$$O=C\left\langle\begin{matrix} CH_2CH_2CH_3 \\ OH \end{matrix}\right. + h\nu = O=C\left\langle\begin{matrix} CH_2- \\ OH \end{matrix}\right. + C_2H_5-$$

und als zweiter Schritt die Umlagerung mit Hilfe eines Wassermoleküls oder die einfache Rekombination zu $CH_3COOH + C_2H_4$.

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, dass die Zersetzung des mit Buttersäure isomeren Äthylacetats (homogen) als Hauptteil im entwickelten Gas auch C_2H_4 aufweist (Zusammensetzung des entwickelten Gases 53% C_2H_4, 8% CO_2, Rest gesättigter Kohlenwasserstoff, Quantenausbeute der Äthylenbildung 0·15). Hierbei wird durch die Lichtabsorption vermutlich auch die Bindung $O—C_2H_5$ gelockert und das C_2H_5-Radikal ist eher geneigt, ein H-Atom abzugeben, als ein fehlendes aufzunehmen.

Auf eine plausible Erklärung der Äthanbildung bei der Bernsteinsäurezersetzung haben wir schon auf S. 136 hingewiesen.

Es bleibt übrig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Quantenausbeute in bezug auf zersetzte Säure in der Grössenordnung Eins liegt und somit eine Zerstreuung der aufgenommenen Energie ohne Reaktion in das Lösungsmittel nur verhältnismässig selten vorkommt.

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung im Elektronenaffinitätsspektrum bei den Anionen von Natriumformiat, Natriumacetat und Natriumsuccinat verläuft grundsätzlich ähnlich wie beim SO_3'' nach der Franck-Haberschen Gleichung. Die Ausbeute an Umsetzungsprodukten ist klein, und die Rückbildung des Ions der wichtigste Folgevorgang.

2. Daneben verläuft eine Umsetzung nach:

$$RCOO'(H_2O) + h\nu \rightarrow RH + HCO_3'.$$

Bei Zusatz von Alkali (in gewissem Umfang auch durch $NaCl$) tritt diese Reaktion zurück und neben dem Kohlenwasserstoff tritt H_2 und höher basische Säure auf.

3. Bei der Zersetzung der Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure) in wässeriger Lösung verlaufen mehrere photochemische Reaktionen nebeneinander. Allen (undissoziierten) Säuren gemeinsame Zersetzungsreaktion lautet:

$$RCOOH + h\nu \rightarrow CO_2 + RH,$$

wobei also äquivalente Mengen an Kohlensäure und Kohlenwasserstoff (bei der Bernsteinsäure und Propionsäure) entstehen.

4. Bei der Essigsäure und Propionsäure wurde die Zersetzungsreaktion

$$RCOOH(H_2O) + h\nu \rightarrow ROH + HCOOH$$

näher untersucht. Sie bedingt, indem der gebildete Alkohol die Säure verestert, eine grössere Aciditätsabnahme der Lösung, als man aus der CO_2-Entwicklung berechnet, und verläuft etwas seltener, als die CO_2 liefernde Reaktion (relative Ausbeuten sind rund 1 : 0·6).

5. Bei der Buttersäure beobachtet man noch die Reaktion:

$$C_3H_7COOH + h\nu \rightarrow C_2H_4 + CH_3OOH,$$

bei der Bernsteinsäure:

$$\begin{matrix} CH_2 \diagup COOH \\ CH_2 \diagdown COOH \end{matrix} + h\nu \rightarrow 2\,CO_2 + C_2H_6.$$

6. Neben den obigen Reaktionen bilden sich bei allen Säuren Kondensationsprodukte, die jedoch höchstens einige Prozente der Gesamtzersetzung ausmachen.

7. Um den Primärprozess der Säurezersetzung zu ermitteln, wurde die Zersetzung von Essigsäure im Dampfzustand und Hexanlösung untersucht. Die Absorption von Essigsäure ist auch in Dampfform kontinuierlich und die Zersetzung des einfachen Moleküls besteht in einer Umlagerung (in einem Akt):

$$OC \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown H \end{matrix} + h\nu \rightarrow CH_4 + CO_2.$$

Die Zersetzung des Doppelmoleküls ist komplizierter; in gewisser Orientierung der beiden Moleküle scheint ein Zerfall nach

$$(CH_3COOH)_2 + h\nu \rightarrow CO + CO_2 + C_2H_6 + H_2O$$

zu erfolgen.

8. In Hexanlösung wird nicht nur die Essigsäure zersetzt, sondern auch das Hexan durch die Zersetzung angegriffen; es entsteht neben den Zersetzungsprodukten, die in wässeriger Lösung auftreten, H_2 und Kondensationsprodukte mit Hexan.

9. Auf Grund der Versuche wird der Zerfallsmechanismus in wässeriger Lösung diskutiert. Die Quantenausbeute der Säurezersetzung weicht in den einzelnen Fällen nicht erheblich von Eins ab.

Es ist uns ein Bedürfnis, Herrn Geheimrat HABER auch an dieser Stelle für seine vielseitigen Anregungen und seine grosse Unterstützung unseren ergebensten Dank auszusprechen.

Konfigurationsbestimmung mittels Messung der Dipolmomente bei cis-trans-Isomerie an einigen cyclischen Dibromiden.

Von

H. L. Donle.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Kiel.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 6. 32.)

Es werden die Dipolmomente einiger 1, 2-Dibromide des Dihydro-dicyclopentadiens bzw. des Dihydro-tricyclopentadiens mitgeteilt und auf Grund der Messergebnisse die Zuordnung der einzelnen Verbindungen zur cis- bzw. trans-Konfiguration vorgenommen.

Die Konfigurationsbestimmungen bei cis-trans-Isomeren sind auf rein chemischem Wege in vielen Fällen schwierig, wenn nicht unmöglich, und beschränken sich in der Hauptsache auf solche Fälle, bei denen die die cis-trans-Isomerie verursachenden Substituenten Reaktionen eingehen, die Rückschlüsse auf die räumliche Anordnung gestatten, wie etwa die Bildung von Säureanhydriden durch die cis-Form von Dicarbonsäuren und andere. Auch in diesen verhältnismässig einfachen Fällen ist jedoch zu bedenken, dass chemische Reaktionen stets einen energischen Eingriff am Molekül bedeuten, der seinerseits bereits eine Umlagerung in eine andere Konfiguration zur Folge haben kann. Völlig versagen die chemischen Methoden dort, wo solche übersichtlichen Reaktionen nicht auftreten, z. B. bei Halogenderivaten. Hier war man bisher meist auf die Anwendung einiger Faustregeln (Unterschiede im Schmelzpunkt usw.) angewiesen, die rein empirischer Art waren und eine eindeutige Zuordnung nicht zuliessen[1]).

Eine Aussage über die räumliche Anordnung von 1, 2-Halogenderivaten gesättigter ringförmiger Systeme ist also auf chemischem Wege auf keinen Fall zu erreichen. In der Bestimmung der Dipolmomente bietet sich nun eine einwandfreie physikalische Methode zur

[1]) Siehe hierzu J. Estermann, Leipziger Vorträge 1929.

Lösung des Konfigurationsproblems in solchen bisher aussichtslosen Fällen, die gegenüber den rein chemischen noch den besonderen Vorzug hat, dass hier wie bei den meisten physikalischen Untersuchungsmethoden die Moleküle sehr wenig gestört werden und damit die Gefahr einer unerwünschten Umlagerung vermieden wird. Voraussetzung ist nur, dass die die cis-trans-Isomerie hervorrufenden Substituenten nicht zu kleine Bindungsmomente besitzen. Unter Zugrundelegung der Tetraederanordnung für das Kohlenstoffatom und einfacher sterischer Betrachtungen kann man nämlich den Winkel, unter welchem die Gruppenmomente zueinander geneigt sind, ermitteln und hieraus, wenn die Teilmomente auf Grund von Messungen an anderen Verbindungen bekannt sind, die Grösse der für die Isomeren zu erwartenden Gesamtmomente in bekannter Weise berechnen: sie sind gleich den vektoriellen Summen aus den Einzelmomenten. Hiernach sind für den Fall von cis-trans-Isomerie nichtgewinkelter Substituenten, z. B. der Halogene, am gesättigten Kohlenstoff-Fünfring, der wegen seiner ebenen Anordnung für die Berechnung besonders geeignet ist, die Teilmomente C-Halogen unter einem Winkel von 125° für trans-, von 39° für cis-Lage zueinander geneigt. Sind die Substituenten zwei Bromatome, so errechnet sich bei Anwendung eines Wertes von 2·00[1] für das Moment $\rangle\overset{H}{\overset{|}{C}}-Br$ für die cis-Form ein Moment von 3·76, für die trans-Form ein solches von $1{\cdot}85 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Eine Prüfung dieser Überlegungen durch das Experiment war bisher nicht möglich, da konfigurativ einheitliche 1, 2-Dibromide des Cyclopentans und seiner Derivate noch nicht bekannt waren. Diese Lücke wurde neuerdings durch die Untersuchungen über die Polymeren des Cyclopentadiens von K. ALDER und G. STEIN[2]) ausgefüllt, die eine Reihe konfigurativ einheitlicher 1, 2-Dibromide dieser Art (siehe Tabelle 6) dargestellt und damit die Möglichkeit zu vorliegenden Untersuchungen gegeben haben. Die Messergebnisse an

---

[1]) Zugrunde liegt das Moment von $2{\cdot}00 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. für verzweigte aliphatische Bromide. Siehe K. L. WOLF und O. FUCHS, in FREUDENBERGS „Stereochemie", S. 242, Tabelle 8c. Leipzig und Wien 1932. Der Begriff des Gruppenmoments ist in der ebenda gegebenen Definition zu verstehen. [2]) K. ALDER und G. STEIN, Lieb. Ann. 1932. Für die Überlassung der Substanzen spreche ich beiden Herren meinen besten Dank aus.

diesen Dibromiden, die sich vom Dihydro-dicyclopentadien[1]) bzw. Dihydro-tricyclopentadien[1]) ableiten, sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. Tabelle 5 bringt die Messungen an einem der zugehörigen Kohlenwasserstoffe, dem Dihydro-β-tricyclopentadien[2])[3]).

Tabelle 1.

Dihydro-α-tricyclopentadien-cis-dibromid-(1, 2). Smp. 107°.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$P''_{El_{12}}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	0·00000	2·280	$1{\cdot}4750_0$	0·87646	26·63	$25{\cdot}07_1$	—
1	0·02793	2·725	$1{\cdot}4814_0$	0·92574	33·88	$26{\cdot}43_2$	212·5
2	0·01874	2·577	$1{\cdot}4795_0$	0·91004	31·55	$25{\cdot}98_9$	215·4
3	0·01413	2·505	$1{\cdot}4783_0$	0·90196	30·38	$25{\cdot}75_8$	218·3
4	0·00978	2·438	$1{\cdot}4774_0$	0·89412	29·29	$25{\cdot}55_4$	223·5

$\mu' = 3{\cdot}28 \pm 0{\cdot}03$ $\quad {}_0P_1 = 299$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 74{\cdot}0$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 225 \pm 4$

$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{3{\cdot}20}$ $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 11$ $\quad {}_0P'_1 = 214$

Tabelle 2.

Dihydro-β-tricyclopentadien-cis-dibromid-(1, 2). Smp. 123°.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$P''_{El_{12}}$	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	0·00000	2·280	$1{\cdot}4750_0$	0·87646	26·63	$25{\cdot}07_1$	—
1	0·02356	2·649	$1{\cdot}4802_0$	0·91788	32·73	$26{\cdot}22_0$	211·7
2	0·02318	2·646	$1{\cdot}4801_5$	0·91732	32·66	$26{\cdot}20_1$	213·0
3	0·01576	2·525	$1{\cdot}4785_0$	0·90442	30·73	$25{\cdot}84_1$	212·8
4	0·01204	2·473	$1{\cdot}4776_5$	0·89830	29·85	$25{\cdot}64_5$	221·3
5	0·00525	2·363	$1{\cdot}4761_0$	0·88582	28·04	$25{\cdot}32_7$	221·7

$\mu' = 3{\cdot}26_5 \pm 0{\cdot}03_5$ $\quad {}_0P_1 = 297{\cdot}0$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 74{\cdot}0$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 223 \pm 5$

$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{3{\cdot}18}$ $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 11$ $\quad {}_0P'_1 = 212$

---

[1]) Das Dihydro-tricyclopentadien existiert in zwei isomeren Formen, wovon nach ALDER und STEIN die eine (α) ein, die andere (β) zwei Dibromide liefert. Vom Dihydro-dicyclopentadien ist vorläufig nur ein Dibromid bekannt. In den Tabellen sind die Dibromide bereits mit den Bezeichnungen „cis" bzw. „trans" versehen, wie sie ihnen auf Grund der Messergebnisse zukommen.

[2]) Um festzustellen, ob an den erhaltenen Gesamtmomenten neben den $C-Br$-Gruppenmomenten noch andere Faktoren, wie Ringspannung im Kohlenwasserstoffrest, beteiligt sein könnten, wurde das Dipolmoment eines der zugehörigen Kohlenwasserstoffe, des Dihydro-β-tricyclopentadiens, das ebenfalls von den Herren ALDER und STEIN zur Verfügung gestellt war, gemessen. Es ergab sich ein Moment $< 0{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.; bei Berücksichtigung des Ultrarotgliedes ist es von Null nicht unterscheidbar.

[3]) Die in den Tabellen verwendeten Bezeichnungen sind dieselben wie bei K. L. WOLF und O. FUCHS in FREUDENBERGS „Stereochemie".

Tabelle 3. Dihydro-β-tricyclopentadien-trans-dibromid-(1,2). Smp. 106°.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$P''_{El_{12}}$	$P'_1+P''_{UR_1}$
Benzol	0·00000	2·280	1·4750$_0$	0·87646	26·63	25·07$_1$	—
1	0·02674	2·458	1·4810$_0$	0·92396	30·29	26·35$_8$	90·4
2	0·02433	2·439	1·4807$_0$	0·91986	29·92	26·25$_6$	87·8
3	0·02420	2·444	1·4807$_0$	0·91966	29·99	26·24$_9$	91·4
4	0·01767	2·397	1·4791$_0$	0·90836	29·04	25·92$_4$	89·6
5	0·01400	2·372	1·4781$_5$	0·90194	28·53	25·74$_3$	88·9

$\mu' = 2{\cdot}06 \pm 0{\cdot}04$ $\quad {}_0P_1 = 162{\cdot}2$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 73{\cdot}7$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 88{\cdot}5 \pm 3{\cdot}5$

$\mu = 1{\cdot}92$ $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 11$ $\quad {}_0P'_1 = 77{\cdot}5$

Tabelle 4.
Dihydro-dicyclopentadien-cis-dibromid-(1, 2). Smp. 66°.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$P''_{El_{12}}$	$P'_1+P''_{UR_1}$
Benzol	0·00000	2·280	1·4750$_0$	0·87646	26·63	25·07$_1$	—
1	0·02889	2·726	1·4787$_5$	0·92096	33·43	25·94$_2$	206·6
2	0·02255	2·624	1·4779$_0$	0·91138	31·95	25·74$_8$	207·4
3	0·01732	2·544	1·4773$_0$	0·90334	30·76	25·59$_6$	209·5
4	0·01299	2·477	1·4767$_0$	0·89674	29·75	25·46$_1$	211·5

$\mu' = 3{\cdot}20 \pm 0{\cdot}025$ $\quad {}_0P_1 = 270{\cdot}3$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 55{\cdot}8$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 214{\cdot}5 \pm 3{\cdot}5$

$\mu = 3{\cdot}14$ $\quad {}_0P''_{UR_1} \sim 8{\cdot}3$ $\quad {}_0P'_1 = 206{\cdot}2$

Tabelle 5. Dihydro-β-tricyclopentadien.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$P''_{El_{12}}$	$P'_1+P''_{UR_1}$
Benzol	0·00000	2·280	1·4750$_0$	0·87646	26·63	25·07$_1$	—
1	0·05017	2·294	1·4797$_0$	0·89394	28·36	26·73$_5$	3·0
2	0·03325	2·291	1·4783$_0$	0·88826	27·81	26·17$_9$	3·6
3	0·01244	2·286	1·4764$_0$	0·88086	27·10	25·49$_5$	5·3

$\mu' = 0{\cdot}52 \pm 0{\cdot}08$ $\quad {}_0P_1 = 63{\cdot}8$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 58{\cdot}3$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 5{\cdot}5 \pm 1{\cdot}5$

$\mu < 0{\cdot}52$

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, besitzen das 1, 2-Dibromid des Dihydrodicyclopentadiens, das Dibromid des Dihydro-α-tricyclopentadiens und das eine Dibromid des Dihydro-β-tricyclopentadiens Momente von $3{\cdot}14$ bis $3{\cdot}20 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh., während das andere Dibromid des Dihydro-β-tricyclopentadiens ein Moment von $1{\cdot}92 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. aufweist. Damit ist der Nachweis erbracht, dass in den drei ersten Verbindungen cis-Formen, in der letzten eine trans-Form vorliegt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten ist gut; die auftretenden Abweichungen sind auf

Tabelle 6.

Bezeichnung	Formel	$\mu \cdot 10^{18}$ gemessen	$\mu \cdot 10^{18}$ berechnet
Dihydro-α-tricyclopentadien-cis-dibromid-(1, 2)	[1]) H_2C — CH — CH — CH_2 CH, CH CH_2, CH_2, $CHBr$ CH, CH H_2C — CH — CH — $CHBr$	3·20	3·76
Dihydro-β-tricyclopentadien-cis-dibromid-(1, 2)		3·18	3·76
Dihydro-β-tricyclopentadien-trans-dibromid-(1, 2)		1·92	1·85
Dihydro-dicyclopentadien-cis-dibromid-(1, 2)	H_2C — CH — CH_2 CH CH_2, $CHBr$ CH H_2C — CH — $CHBr$	3·14	3·76

gegenseitige Beeinflussung der Teilmomente zurückzuführen und übersteigen dementsprechend auch im hier vorliegenden Falle nur bei den cis-Verbindungen die durch die Messfehler bedingte Ungenauigkeit. Eine solche Differenz tritt immer dann auf, wenn infolge grosser räumlicher Nähe der Substituenten gegenseitige Beeinflussung (siehe „ortho-Effekt" bei den Benzol-biderivaten!) merklich wird.

Die Reinheit der zur Untersuchung gelangenden Substanzen wurde durch Messung der Ultraviolettabsorption geprüft. Fig. 1 zeigt die Absorption der vier Dibromide in Hexan als Lösungsmittel. Auch hier nimmt das eine Dibromid des

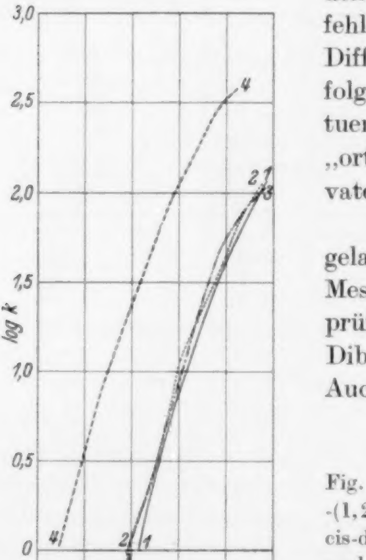


Fig. 1. 1. Dihydro-dicyclopentadien-cis-dibromid-(1,2) in Hexan. 2. Dihydro-α-tricyclopentadien-cis-dibromid-(1,2) in Hexan. 3. Dihydro-β-tricyclopentadien-cis-dibromid-(1,2) in Hexan. 4. Dihydro-β-tricyclopentadien-trans-dibromid-(1,2) in Hexan.

[1]) Siehe Anm. 1, S. 148.

Dihydro-β-tricyclopentadiens, dem die trans-Konfiguration zugeteilt wurde, eine Ausnahmestellung ein: während die Absorption der übrigen drei Dibromide für $\log k$[1]$=0$ bei etwa $38000\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegt, absorbiert das gemessene trans-Dibromid mit gleichem $\log k$ bereits bei $35000\ \mathrm{cm}^{-1}$. Diese Verschiebung ist gleichfalls auf die verschiedene räumliche Anordnung der Bromatome zurückzuführen. Zum Ver-

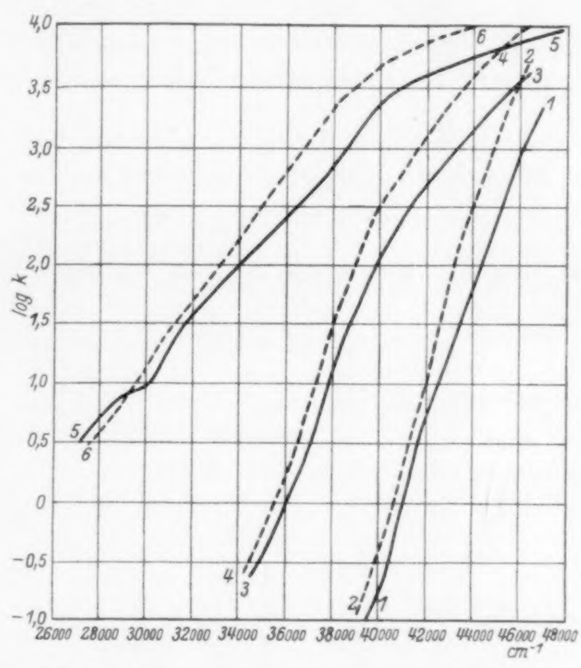


Fig. 2[2]. 1. cis-Dichloräthylen in Hexan. 2. trans-Dichloräthylen in Hexan. 3. cis-Dibromäthylen in Hexan. 4. trans-Dibromäthylen in Hexan. 5. cis-Dijodäthylen in Hexan. 6. trans-Dijodäthylen in Hexan.

gleich ist in Fig. 2 die Absorption einiger anderer cis-trans-Isomerer, nämlich der Dichlor-, Dibrom- und Dijodäthylene[3]) wiedergegeben. Auch hier zeigt generell die trans-Form Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen, verglichen mit der zugehörigen cis-Form.

---

[1]) $\log k = \log \dfrac{\log \frac{I}{I_0}}{c \cdot d}$, wenn $\frac{I}{I_0}$ Belichtungsverhältnis, d Schichtdicke und c Konzentration bedeuten. [2]) Die Figur ist aus International Critical Tables, Bd. 5, S. 368, entnommen. [3]) Siehe ERRERA, J. Physique Rad. 7, 215. 1926.

Die Messung der Dipolmomente geschah nach der Methode der Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation in Benzol als Lösungsmittel. Die Dielektrizitätskonstante wurde nach einer Schwebungsmethode[1]) ermittelt. Zur Messung der Ultraviolettabsorption diente ein von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellter Quarzspektrograph für Chemiker von Zeiss; die Messung erfolgte nach der Sektorenmethode mit dem SCHEIBEschen Küvettensatz. Alle Substanzen waren auf das sorgfältigste gereinigt und wurden während der Messungen wiederholt umkristallisiert.

Herrn Prof. K. L. WOLF danke ich aufrichtig für sein reges Interesse an dieser Arbeit und für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

[1]) Näheres siehe K. L. WOLF und J. W. GROSS, Z. physikal. Ch. (B) 14, 305. 1931.

Bemerkung über die durch belichtetes Chlor sensibilisierte Kohlendioxydbildung.

Von

E. Warming.

(Eingegangen am 9. 5. 32.)

In einem Gemisch von luftförmigem Chlor, Kohlenoxyd und Sauerstoff wird bei Beleuchtung Kohlendioxyd gebildet. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses wird nach Versuchen von H. J. SCHUMACHER und G. STIEGER[1]) durch den folgenden Ausdruck bestimmt.

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k \cdot J_{\text{abs}}^n \cdot [CO]^{1/2}.$$

Der Exponent n zum J_{abs} ist abhängig von der Grösse des Behälters und von dem Totaldruck.

Um diese Resultate zu erklären, schlagen die erwähnten Autoren eine Theorie vor, welche durch das folgende Schema ausgedrückt werden kann:

$$Cl_2 + E \rightarrow 2Cl \qquad (1)$$

$$Cl + CO + M \rightarrow COCl + M \qquad (2)$$

$$COCl + O_2 + M \rightarrow CO_3Cl + M \qquad (3)$$

$$CO_3Cl + M \rightleftarrows CO_3 + Cl + M \qquad (4\text{a}) \text{ und } (5\text{a})$$

$$CO_3 + Cl \rightarrow CO_2 + ClO \qquad (6)$$

$$CO + ClO \rightarrow CO_2 + Cl \qquad (7)$$

$$CO_3 + CO_3Cl + M \rightarrow 2CO + 2O_2 + Cl + M \qquad (8)$$

$$Cl + \text{Wand} \rightarrow {}^1/_2 Cl_2 + \text{Wand} \qquad (9\text{a})$$

$$Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M \qquad (9\text{b})$$

Von obigen Prozessen kann aber dadurch ein Kreisprozess gebildet werden, dass wir die Prozesse (2) und (3) je zweimal, (4a) und (8) je einmal verlaufen lassen. Die Prozesse (2), (3) und (8) sollten irre-

1) H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 169. 1931.

versibel sein, d. h. die Geschwindigkeiten der entgegengesetzten Reaktionen sollten sehr viel kleiner sein. Dann müssten diese Prozesse aber durch eine grosse Abnahme der freien Energie des ganzen Systems begleitet werden. Bei dem Prozess (4a) sollte die freie Energie ungeändert bleiben, da dieser Prozess sich mit dem entgegengesetzten im Gleichgewicht befinden sollte. Der ganze Kreisprozess sollte also eine grosse Abnahme der freien Energie bedeuten, was selbstverständlich unmöglich ist. Es scheint demnach nicht möglich, das oben erwähnte System von Reaktionsgleichungen anzunehmen. Andererseits, nehmen wir einen der Prozesse (2), (3) und (8) als reversibel an, dann führt die Theorie nicht mehr zu dem empirisch gefundenen Geschwindigkeitsausdruck.

Bemerkung zu der vorstehenden Notiz von E. Warming.

Von

H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 24. 5. 32.)

Der Einwand des Herrn Warming besteht zu Recht. Das von Schumacher und Stieger[1]) gebrachte Reaktionsschema ist in der Form nicht brauchbar. Das Schema ist von uns jedoch nur mit allem Vorbehalt angegeben worden, und um Missverständnisse zu vermeiden, sei betont, obwohl es in der angegebenen Arbeit[2]) bereits ausdrücklich vermerkt ist, dass die dort angegebenen Schlüsse und Folgerungen, da sie sich lediglich auf Versuchsergebnisse stützen, nach wie vor bestehen bleiben.

---

[1]) H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 169. 1931.
[2]) H.-J. Schumacher und G. Stieger, loc. cit., S. 184.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Mai 1932.

Über die photochemische Bildung von Phosgen bei niedrigen Drucken.

Von

E. Warming.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 32.)

Durch Lösung eines mathematischen Problems wird es ermöglicht, besser als vorher zu beweisen, dass zwischen Theorie und Versuchsergebnisse von BODENSTEIN, LENHER und WAGNER[1]) gute Übereinstimmung ist.

BODENSTEIN, LENHER und WAGNER[1]) haben die Geschwindigkeit der photochemischen Phosgenbildung bei niedrigen Drucken untersucht und auch eine plausible Theorie aufgestellt zur Erklärung der gefundenen Ergebnisse. Die Theorie bewährt sich gut, doch fehlt eine durchgeführte Herleitung der Folgerungen aus dieser Theorie, indem die Autoren folgendes mathematisches Problem ungelöst lassen: Gegeben eine Differentialgleichung

$$\frac{d^2\eta}{d\xi^2} + \mu(1-\eta^2) = 0$$

mit den Grenzbedingungen $\eta = 0$ für $\xi = \pm 1$; gesucht ist der Mittelwert $\bar{\eta}$ von η in dem Intervall $-1 < \xi < 1$ für willkürliche Werte des Parameters μ.

Um die Differentialgleichung teilweise zu lösen, braucht man sie nur durch die Identität

$$\frac{d^2\eta}{d\xi^2} = -\frac{\frac{d^2\xi}{d\eta^2}}{\left(\frac{d\xi}{d\eta}\right)^3}$$

umzuschreiben und danach $\frac{d\xi}{d\eta} = z$ als neue Variable zu betrachten. Man bekommt dann

$$-\frac{\frac{dz}{d\eta}}{z^3} + \mu(1-\eta^2) = 0.$$

Man trennt die Variabeln z und η, integriert und ersetzt wieder z durch $\frac{d\xi}{d\eta}$. Dadurch bekommt man

$$\div\frac{1}{2}\left(\frac{d\xi}{d\eta}\right)^{-2} + K_1 = \mu(\eta - {}^1/_3\,\eta^3)$$

oder

$$\frac{d\xi}{d\eta} = \pm\sqrt{\frac{1}{2\mu({}^1/_3\,\eta^3 - \eta + K_1)}}, \quad K_1 = \frac{K}{\mu}.$$

[1]) BODENSTEIN, LENHER und WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) 3, 459. 1929.

Um eine übermässig grosse Rechenarbeit zu vermeiden, muss man nun folgendes eigentümliches Verfahren anwenden. Den Wert von η für $\xi = 0$ nennen wir η_0. η_0 ist noch eine Variable, da es von μ abhängt. Wir wählen nun erst verschiedene numerische Werte für η_0. Für jede dieser Werte berechnet man das zugehörige K_1, indem wir benutzen, dass aus Symmetriegrunde $\frac{d\eta}{d\xi} = 0$ sein muss für $\xi = 0$ oder, was dasselbe ist, für $\eta = \eta_0$. Also wird

$$^1/_3\,\eta_0^3 - \eta_0 + K_1 = 0.$$

Demnächst wird das zugehörige μ gefunden, indem

$$\int_0^{\eta_0} \frac{d\xi}{d\eta} \cdot d\eta = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} \int_0^{\eta_0} \sqrt{\frac{1}{^1/_3\,\eta^3 - \eta + K_1}}\, d\eta = 1.$$

Zuletzt wird $\bar{\eta}$ gefunden aus

$$\bar{\eta} = \int_0^1 \eta\, d\xi = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} \int_0^{\eta_0} \sqrt{\frac{1}{^1/_3\,\eta^3 - \eta + K_1}}\, \eta\, d\eta.$$

Die zwei rechtstehenden Integrale müssen numerisch ausgerechnet werden.

Zu jedem Werte von η_0 bekommt man also einen Wert von μ und $\bar{\eta}$. Die Zahlen der zweiten und dritten Kolonne der folgenden Tafel sind in dieser Weise berechnet

η_0	μ	$\bar{\eta}$	$1 - \frac{0{\cdot}779}{\sqrt{\mu}}$
0·9	4·60	0·638	0·637
0·8	2·97	0·548	0·548
0·6	1·60	0·401	0·384

Für hohe Werte von μ kann man $\eta_0 = 1$ setzen, also $K_1 = \frac{2}{3}$. Es lässt sich beweisen, dass dann

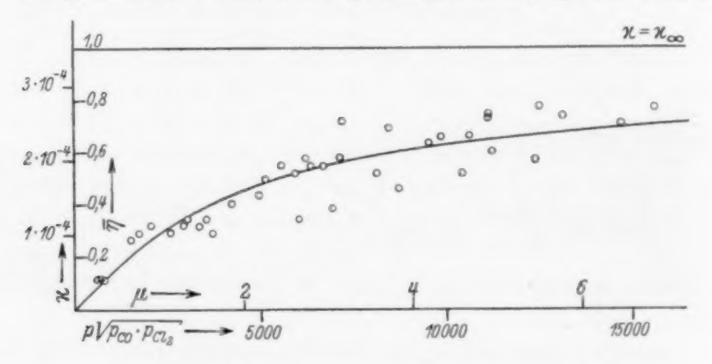
$$\bar{\eta} = 1 - \frac{\sqrt{18} - \sqrt{12}}{\sqrt{\mu}} = 1 - \frac{0{\cdot}779}{\sqrt{\mu}}$$

wird. Wie man durch Vergleich der dritten und vierten Kolonne der Tafel ersieht, gibt der Annäherungsausdruck bis zu $\mu = 2{\cdot}97$ hinab sehr genaue Werte; sein Geltungsbereich ist also sehr umfassend. Für kleine Werte von μ gilt, wie schon in der besprochenen Abhandlung bewiesen ist,

$$\bar{\eta} = {}^1/_3\,\mu.$$

Mittels dieser zwei Annäherungsformeln und der durch numerische Integration gefundenen Werte kann man eine vollständige Kurve zeichnen, die $\bar{\eta}$ als Funktion von μ darstellt.

Da ich hier nicht die ganze Theorie von BODENSTEIN, LENHER und WAGNER wiedergeben kann, muss ich auf die besprochene Abhandlung von ihnen als Einleitung verweisen. Man wird dann verstehen, dass das Kriterium für die Richtigkeit der Theorie das ist, dass man die mathematisch gefundene Kurve für $\bar{\eta}$ als Funktion von μ durch eine affine Transformation mit derjenigen zum Zusammenfallen bringen kann, welche auf experimentalem Wege für $\varkappa$ als Funk-



tion von dem Produkt $p \cdot \sqrt{p_{CO} \cdot p_{Cl_2}}$ gefunden ist. Anders gesagt, die Kurve $(\bar{\eta}, \mu)$ soll die Kurve $(\varkappa, p\sqrt{p_{CO} \cdot p_{Cl_2}})$ decken können, wenn man auf die Figur passende Längeneinheiten für $\bar{\eta}$ und μ wählt. Wie man aus der Figur ersieht, ist diese Bedingung gut erfüllt. Die gezeichnete Kurve ist die mathematisch berechnete Kurve $(\bar{\eta}, \mu)$. Die Punkte stellen zusammengehörige durch die Versuche der erwähnten Autoren gefundene Werte von $\varkappa$ und $p\sqrt{p_{CO} \cdot p_{Cl_2}}$ dar.

Die Übereinstimmung erstreckt sich über dem Gebiet der Figur hinweg, indem die Längeneinheit für $\bar{\eta}$ so gewählt ist, dass $\bar{\eta} = 1$ und $\varkappa = \varkappa_\infty$ (der Grenzwert von $\varkappa$ bei hohem Druck) denselben Ordinaten entsprechen.

Einige Dipolmessungen und ihre Deutung.

Von

A. E. van Arkel und J. L. Snoek.

(Aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Eingegangen am 31. 5. 32.)

Im nachfolgenden geben wir die Resultate einer Reihe von Dipolmessungen, welche angestellt wurden in der Hoffnung, dadurch die Lösung einiger ziemlich heterogenen Probleme zu finden, die sich während anderer Arbeiten aufdrängten.

A. Die Dipolmomente der gemischten Tetrahalogenmethanderivate.

In einigen früheren Arbeiten[1]) wurde gezeigt, dass man aus der Siedepunktslage der Methanhalogenide auf die Anwesenheit von Dipolmomenten schliessen kann, da die letzteren eine Erhöhung des Siedepunktes bewirken, welche die Additivität, welche sonst mit grosser Genauigkeit gilt, stört.

Da nun die Siedepunkte der gemischten Tetrahalogenderivate wieder vollkommen additiv sind, möchte man daraus auf ihre Dipolfreiheit schliessen. Die Messungen, welche an CBr_3F und CCl_3Br ausgeführt wurden, zeigten, dass die beiden genannten Substanzen tatsächlich dipolfrei sind, was speziell für die erstere Verbindung ein sehr merkwürdiges Resultat ist, weil zwischen Br und F doch sehr grosse Unterschiede existieren.

B. Dipolmoment von vollständig chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Aus Symmetriegründen ist es klar, dass die Verbindungen CCl_4, CH_4, C_2Cl_6, C_2H_4 und C_2Cl_4 ein Dipolmoment Null haben müssen. Nicht so sicher ist dies für die höheren Kohlenwasserstoffe, von denen indessen gezeigt worden ist, dass sie alle ein Moment Null haben. Am einfachsten kann dies so gedeutet werden, dass die CH-Bindungen immer gleiche Winkel miteinander einschliessen.

---

[1]) A. E. v. Arkel und J. H. de Boer, Chemische Bindung. Amsterdam 1930, S. 156. (Deutsche Ausgabe S. 148.) A. E. v. Arkel und W. de Groot, Physica 12, 1932. A. E. v. Arkel, erscheint demnächst.

Das letzte scheint nun auch für die höheren, vollständig halogenierten Derivate gültig zu sein, denn auch für C_3Cl_8 fanden wir ein Moment Null. Die unsymmetrischen ungesättigten Chlorderivate zeigen wieder, wie die Kohlenwasserstoffe, einen kleinen Dipol (C_3Cl_6).

C. Momente der Chloräthane.

Wie schon unter Abschn. A gesagt wurde, ist ein Zusammenhang zwischen Siedepunkten und Dipolmoment vorhanden bei den Methanderivaten. Wir haben daran anschliessend die Dipolmomente aller Äthanchloride untersucht. Hier kann es aber vorkommen, dass z. B. von zwei Isomeren das niedriger Siedende das höhere Dipolmoment zeigt. An anderer Stelle ist schon gezeigt worden[1]), dass für die Lage der Siedepunkte nicht die Totaldipolmomente, sondern die Gruppenmomente massgebend sind. Das $CH_2Cl \,.\, CH_2Cl$ siedet höher als das $CH_3 \,.\, CCl_2H$, weil die letztere Verbindung nur ein Moment hat (nämlich das der CCl_2H-Gruppe; das Moment der $C-H$-Bindung wird als klein betrachtet), während die isomere Verbindung zwei Gruppen mit einem Dipolmoment von derselben Grössenordnung hat. Der Betrag des Gesamtdipolmoments spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Wir geben hier zunächst die Dipolmomente derjenigen Äthanderivate, welche eine CH_3- oder CCl_3-Gruppe enthalten. Es sind dies:

$$CH_3CH_2Cl \quad \mu = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$$
$$CH_3CHCl_2 \quad \mu = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$$
$$CH_3CCl_3 \quad \mu = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$$
$$CH_2ClCCl_3 \quad \mu = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$$
$$CHCl_2CCl_3 \quad \mu = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$$

Es sind diese Momente nahezu unabhängig vom Lösungsmittel und von der Temperatur. Bei diesen Verbindungen sind auch nicht zwei extrem verschiedene Lagen der beiden Molekülteile gegeneinander, wie diese z. B. bei $CH_2Cl.CH_2Cl$ vorkommen können, möglich.

Wir finden erstens, dass die Momente dieser Verbindungen sich nicht einfach aus Gruppenmomenten herleiten lassen, und wir finden hier weiter dieselbe Erscheinung wieder wie bei den Methanhalogeniden: vergleicht man das Moment eines Moleküls mit dem Moment des Moleküls, das aus dem ersten entsteht, wenn man die Cl durch H

[1]) A. E. v. Arkel, loc. cit.

und die H durch Cl ersetzt, so findet man immer für das Molekül mit dem höchsten Chlorgehalt das kleinste Dipolmoment (z. B. $CH_3.CH_2Cl$ und $CHCl_2.CCl_3$). Davon werden wir weiter unten noch einige Beispiele geben.

D. Freie Drehbarkeit.

Die übrigen Chloräthane verhalten sich ganz anders. Schon von LOTHAR MEYER[1]) wurde gezeigt, dass das Dipolmoment von $CH_2Cl.CH_2Cl$ sehr stark vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängt. Die hier mitgeteilten Messungen bestätigen diese Resultate und zeigen weiter dieselbe Erscheinung in geringerem Masse für das $CHCl_2.CH_2Cl$. Das $CHCl_2.CHCl_2$ zeigt keine merkbare Abhängigkeit des Dipolmoments vom Lösungsmittel. Die Abnahme des Effekts beim Übergang vom Biderivat auf das Tri- und Tetraderivat versteht sich allgemein aus der Abnahme der Gruppenmomente mit zunehmendem Chlorgehalt, wodurch auch die gegenseitige Energie abnimmt.

Wir glauben das grössere Moment von Äthylenchlorid in Benzollösung erklären zu können durch die Anwesenheit der Doppelbindungen in dem Molekül, zufolge welcher das molekulare Feld in der unmittelbaren Umgebung des Moleküls viel stärker ist, wie z. B. bei Hexan oder Kohlenstofftetrachlorid. Das Benzol wirkt als eine Dipolflüssigkeit, wobei die Dipole nur darum nicht in der DK merkbar sind, weil sich die Wirkung der Doppelbindungen innerhalb des Moleküls kompensieren.

Wenn dieser Anschauung Realität zukäme, so müsste die spezifische Wirkung des Benzols schwächer wahrnehmbar sein in Mesitylen, wo die Doppelbindungen teilweise durch CH_3-Gruppen abgeschirmt sind, und in Cyclohexen, wo zwei der drei Doppelbindungen fehlen.

Tatsächlich weist nun Äthylenchlorid in den oben genannten Lösungsmitteln ein kleineres Moment auf als in Benzol, während es doch noch erheblich grösser ist als in Kohlenstofftetrachlorid. In Cyclohexanlösung verhält sich nach MEYER das Äthylenchlorid ganz wie in Hexan und Kohlenstofftetrachlorid. Einen noch stärkeren Effekt als in Benzol erwarten wir nach dieser Anschauung in Paradichlorbenzol. Der mittlere Dipol wird hier noch zu hohen Beträgen steigen können. Diesbezügliche Messungen sind im Gange.

[1]) Z. physikal. Ch. (B) 8, 27. 1930.

Da gleichzeitig mit den Variationen im Dipolmoment auch eine Temperaturabhängigkeit derselben auftritt, geben wir neben den (scheinbaren) Dipolmomenten auch die Werte der Molpolarisation in den verschiedenen Lösungsmitteln, welche vielleicht die besser vergleichbare Grösse ist[1]).

	Lösungsmittel	Moment $\cdot 10^{18}$	Molpolarisation
$CH_2Cl.CH_2Cl$	Benzol	1·9	87
	Mesitylen	1·3	68
	Cyclohexen	0·9	67
	CCl_4	0·8	60
$CHCl_2.CH_2Cl$	Benzol	1·55	
	CCl_4	1·15	
$CHCl_2.CHCl_2$	Benzol	1·95	
	CCl_4	1·85	

Ähnliche Erscheinungen treten auf bei den Methylderivaten des Äthylenchlorids, von denen wir das Tetramethylderivat (Pinakondichlorid, 2, 3-Dichlordimethylbutan) untersucht haben.

Für diese Verbindung war in Tetrachlorkohlenstoff das Moment Null gefunden, in Benzollösung dagegen 1·35%.

Bei anderen Dihalogenderivaten werden die Verhältnisse schon etwas unübersichtlicher.

Interessant ist noch die Verbindung:

$$CH_2Cl.C_6H_4.CH_2Cl.$$

Da hier der gegenseitige Abstand der beiden Gruppen schon ziemlich gross ist, muss der Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels fortfallen. Die Messungen werden aber schwierig durch den Umstand, dass auch bei verdünnten Lösungen die Assoziation noch ziemlich stark ist, was auf Grund des Modells auch verständlich ist. Wir fanden, dass μ jedenfalls >2 ist, was in Übereinstimmung mit den Erwartungen ist.

Das entsprechende Dibromderivat ist nur sehr wenig löslich.

---

[1]) Bezüglich des etwaigen Einflusses der Assoziation auf den grossen Unterschied der Molpolarisation des Äthylenchlorids in Benzol und in CCl_4 sei noch bemerkt, dass wir in beiden Flüssigkeiten durch die Methode der Siedepunktserniedrigung das Molekulargewicht bestimmt haben. In beiden Flüssigkeiten wurde unterhalb 5 Molproz. das normale Molekulargewicht gefunden.

E. Abweichungen von der Vektorregel.

Bekanntlich lassen sich bei den Benzolderivaten, die kein OH oder NH_2 enthalten, die Totalmomente aus den Momenten der vorhandenen Gruppen zusammensetzen. Es ist aber die Übereinstimmung niemals quantitativ richtig. Die Verbindungen mit mehreren Gruppen zeigen immer ein Moment, das kleiner ist als das berechnete.

C_6H_5Cl	1·57	(1·57)	$C_6H_5NO_2$	4·0	(4·0)
o-$C_6H_4Cl_2$	2·24	2·71	o-$C_6H_4(NO_2)_2$	6·0	6·9
m-$C_6H_4Cl_2$	1·42	1·57	m-$C_6H_4(NO_2)_2$	3·55	4·0

Diese Regel ist nun allgemein. Wir beschränken uns auf die Cl-Derivate. Nach der einfachen Gruppenregel sollte das Dipolmoment konstant bleiben, wenn man in einer Verbindung alle H durch Cl, und alle Cl durch H ersetzt. Man findet aber einen kleineren Dipol bei der Verbindung mit dem grössten Cl-Gehalt.

CH_3Cl	1·85	$CH_2 = CHCl$	(1·3)[1]
CCl_3H	1·11	$CCl_2 = CClH$	0·8
CH_3CH_2Cl	2·0	$CH_3CH_2CH_2Cl$	2·0
CCl_3CCl_2H	1·0	$CCl_3CCl_2CCl_2H$	0·9
CH_3CHCl_2	2·0	1, 3-$C_6H_4Cl_2$	1·42
CCl_3CClH_2	1·35	1, 2, 3, 5-$C_6H_2Cl_4$	0·65

Ehe wir einen Versuch machen, für diese Abweichung eine Erklärung zu geben, wollen wir uns zunächst fragen, ob diese Abweichungen auch auftreten, wenn wir in ähnlicher Weise CH_3 durch Cl ersetzen, oder umgekehrt. Hier gibt es nur ein einziges Beispiel:

$ClC(CH_3)_3$	2·0
$(CH_3)CCl_3$	1·5

Wieder hat die Verbindung mit dem höchsten Chlorgehalt den grössten Dipol.

Dies ist nicht mehr der Fall, wenn wir Cl und C_6H_5 vertauschen.

$ClC(C_6H_5)_3$	1·9
$C_6H_5CCl_3$	2·1

Für die Abweichung von der Regel, dass sich die Totalmomente aus Gruppenmomenten vektoriell zusammensetzen lassen, können mehrere Ursachen in Betracht gezogen werden. Es ist möglich:

[1]) Berechnet. Siehe v. ARKEL, loc. cit.

1. dass sich das Moment der $C-H$-Bindung ändert,

2. oder dass sich das Moment der $C-Cl$-Bindung ändert,

3. dass die Winkel, die die Gruppen $C-H$ und $C-Cl$ untereinander einschliessen, sich ändern.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die $C-H$-Bindung von anderen anwesenden Gruppen beeinflusst wird. Dafür sprechen zuerst die Änderungen der chemischen Eigenschaften. Weiter ist die Refraktion des Wasserstoffions in CH_3Cl grösser als in CCl_3H; im allgemeinen ist die Refraktion des Wasserstoffs um so grösser, je mehr Wasserstoffionen an ein Kohlenstoffion gebunden sind. Dies deutet vielleicht auf eine stärkere Polarisation des Wasserstoffs in CCl_3H hin, und dadurch würde man für die $C-H$-Bindung in CCl_3H ein kleineres Moment erwarten als in CH_3Cl. Es würde also das Totalmoment für CCl_3H grösser sein als für CH_3Cl, da eine starke Änderung des Moments der $C-Cl$-Bindung wohl sehr unwahrscheinlich ist[1]).

Es bleibt also nur noch die dritte Möglichkeit übrig. Wahrscheinlich ist das Abfallen des Dipolmoments beim Übergang $CH_3Cl > CCl_3H$ dem Umstand zuzuschreiben, dass die Winkel zwischen den „Valenz"-richtungen nicht konstant bleiben. Um zu verstehen, warum bei CCl_3H der Dipol kleiner ist als bei CH_3Cl, hat man nur anzunehmen, dass die Winkel, die die $C-Cl$-Bindungen miteinander einschliessen, beim Chloroform grösser sind. Experimentell wird dies bestätigt durch die Versuche von P. Debye[2]). Wir können uns denken, dass die Cl-Ionen schon darum bestrebt sind auseinander zu gehen, weil sie viel grösser sind als die Wasserstoffionen. Es kommt aber noch etwas hinzu.

Denken wir uns die Methanderivate als heteropolare Verbindungen. Die Polarisation durch das C-Ion ist besonders stark für die H-Ionen, so stark, dass dadurch für die $C-H$-Bindung der heteropolare Charakter fast verschwindet. In erster Annäherung würde man also vielleicht das CCl_3H-Molekül auffassen können als einen dreiwertigen, positiv geladenen $(C-H)$-Kern, von drei negativen Chlorionen umgeben. Es würden dann bei diesem Model die drei Chlorionen mit dem $(C-H)$-Kern in einer Ebene liegen. Da aber die Gruppe $C-H$ nicht unpolarisierbar ist, wird aus diesem Dreieckmolekül ein asymmetrisches (pyramidales) Molekül gebildet werden

[1]) A. E. v. Arkel und J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. **122**, 101. 1926.

[2]) P. Debye, L. Bewilogua und F. Ehrhardt, Ber. Sächs. Akad. **81**, 29. 1929. P. Debye, Pr. Phys. Soc. **42**, 340. 1930.

(wie beim NH_3 und SO_2). Es wird also der Winkel zwischen den Cl-Ionen liegen, zwischen dem Tetraederwinkel und 180°, der Dipol der drei $Cl-C$-Bindungen in CCl_3H wird zusammen kleiner sein als der der $C-Cl$ in CH_3Cl, es wird also auch das Gesamtdipolmoment des CCl_3H kleiner sein als das des CH_3Cl.

Bei allen Verbindungen, die mehrere Chlorionen enthalten, werden diese Ionen bestrebt sein, auseinander zu weichen. Dies wird immer mit einer Verringerung ihres Gesamtmoments verbunden sein. Derselbe Effekt tritt ein bei den Methyl-Chlormethanen. Bei den Cl-Phenylmethanen ist der Effekt sehr klein oder es tritt sogar das Umgekehrte ein. Hier sind es die grossen Phenylgruppen, die die drei Chlorionen aneinander drängen; hier hat die Verbindung mit den drei Chlorionen nach den Literaturangaben das grösste Moment.

F. Die Sonderstellung des *H*-Ions.

Viele Eigenschaften der Methanhalogenide lassen sich gut überblicken, wenn man diesen Verbindungen ein heteropolares Modell zugrunde legt und dabei bedenkt, dass durch die starke Polarisation schon eine starke Annäherung an das theoretisch wohl zutreffende homöopolare Modell zustande kommt. Dabei scheint nun zunächst noch der grosse Unterschied zwischen F' und H' gegen diese Auffassung zu sprechen. Die Grössen, die das Verhalten eines Ions in einem heteropolaren Molekül bestimmen, Volum und Polarisierbarkeit, sind für F' und H' nicht sehr verschieden. Es ist aber der Bau dieser Ionen sehr verschieden. Wenn in F' und H' durch die Wirkung eines elektrischen Feldes gleiche Dipole entstehen, so wird der Abstand der Ladungen in diesem Dipol bei F viel kleiner sein als beim H, weil bei F acht bewegliche Elektronen vorhanden sind, beim H' nur zwei. Bei gleichem Felde des Zentralions werden also in der $C-H$-Bindung die Elektronen des H' sich weiter zum Zentralion durchdringen als die Elektronen des F'-Ions in der $C-F$-Bindung. Dadurch wird die $C-H$-Bindung sich viel mehr homöopolar verhalten als die $C-F$-Bindung. Letztere hat ein Moment von der Grössenordnung der anderen C-Halogenbindungen. Das Gesamtmoment der Verbindungen CBr_2F_2, CBr_3F usw. wird wenig von Null verschieden sein. In den Verbindungen aber, wo F durch H ersetzt ist, wird das Moment der übrigen C-Halogenbindungen durch die $C-H$-Bindung nicht so weitgehend kompensiert, es resultiert hier also ein Moment von der Grössenordnung einer C-Halogenbindung.

G. Nachtrag.

Wir geben hier zum Schluss noch eine Übersicht sämtlicher von uns gemessener Dipolmomente, welche im Text verwertet wurden, und dabei noch die Momente einiger anderer Verbindungen, welche im Laufe der Untersuchung gemessen wurden.

	Substanz	Lösungs-mittel	Moment 10^{18}
A	CBr_3F	B	0
	CCl_3Br	B	0
B	$CCl_3-CCl_2-CCl_3$	T	0
	$CCl_2=CCl-CCl_3$	T	0·45
C	CH_3-CHCl_2	BT	1·8
	CH_3-CCl_3	BT	1·5
	$CH_2Cl-CCl_3$	BT	1·2
	$CHCl_2-CCl_3$	BT	1·0
D	CH_2Cl-CH_2Cl	B	1·9
	CH_2Cl-CH_2Cl	T	1·3
	CH_2Cl-CH_2Cl	M	0·9
	CH_2Cl-CH_2Cl	CH	0·8
	$CHCl_2-CH_2Cl$	B	1·55
	$CHCl_2-CH_2Cl$	T	1·15
	$CHCl_2-CHCl_2$	B	1·95
	$CHCl_2-CHCl_2$	T	1·85
	$CCl(CH_3)_2-CCl(CH_3)_2$	B	1·35
	$CCl(CH_3)_2-CCl(CH_3)_2$	T	0
	$CH_2Cl-C_6H_4-CH_2Cl$	BT	>2
E	$CCl(CH_3)_3$	T	2·0
	$C(CH_3)Cl_3$	T	1·5
	$CCl_3(C_6H_5)_3$	T	1·9
	$CCl_3-CCl_2-CCl_2H$	T	1·0
	$CCl_2=CClH$	T	0·8
G	Tetra-methyl-butadiën	T	0·4
	Isoamylbenzoat	T	2·2
	Methylbenzoat	T	1·9
	Phenylbenzoat	T	1·8
	Phenylacetat	T	1·4
	Epichlorhydrin	T	1·8

(B = Benzol, T = Kohlenstofftetrachlorid, M = Mesitylen, CH = Cyclohexen.)

Zugleich ergreifen wir die Gelegenheit, um Professor Backer aus Groningen, der uns das Mesitylen und das Cyclohexen freundlichst zur Verfügung stellte, aufs herzlichste dafür zu danken.

Eindhoven, 20. Mai 1932.

Die Bestimmung der wahren spezifischen Wärme einiger Gase bei hohen Temperaturen nach der LUMMER-PRINGSHEIMschen Methode.

Von

A. Eucken und O. Mücke.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 32.)

Angaben einer Erweiterung der LUMMER-PRINGSHEIMschen Methode für Messungen bei erhöhtem Druck, Schilderung einer dementsprechenden Apparatur, Ausführung und Auswertung der zwischen 100° und 600° C an O_2, N_2, H_2 und CO_2 angestellten Messungen, Mitteilung und Diskussion der Ergebnisse, Erklärung der Abweichungen von den theoretischen c_p-Werten bei den Ergebnissen anderer Autoren durch eine Frequenzabhängigkeit der Schwingungswärme, Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Trotz zahlreicher, nach den verschiedensten Methoden ausgeführter Experimentaluntersuchungen konnte bis vor kurzem bei einigen besonders wichtigen Gasen, vor allem bei O_2 und N_2, der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme im Gebiet hoher Temperaturen noch nicht als endgültig festgelegt angesehen werden[1]). Unbefriedigend war vor allem, dass hier der mittels der PLANCK-EINSTEINschen Formel aus der bandenspektroskopisch ermittelten intramolekularen Eigenfrequenzen zu berechnende Temperaturverlauf der sogenannten Schwingungswärme nicht mit den Messungsergebnissen in Einklang zu bringen war, obgleich in anderen Fällen, z. B. bei Cl_2[2]) und CO_2[3]), bei denen die Schwingungswärme bereits in der Nähe der Zimmertemperatur merkliche Werte annimmt, eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Versuchsdaten und den Angaben der PLANCK-EINSTEINschen Formel erzielt wurde. Da keinerlei Anlass vorlag, an der grundsätzlichen Richtigkeit der theoretischen Formel zu zweifeln[4]), blieb zur Aufklärung der bestehenden Diskre-

[1]) Vgl. etwa Handb. d. Experimentalphysik VIII, 1, S. 434 und 450. Leipzig 1929. [2]) Vgl. EUCKEN und HOFFMANN, Z. physikal. Ch. (B) 5, 442. 1929. [3]) Vgl. EUCKEN und v. LÜDE, Z. physikal. Ch. (B) 5, 413. 1929. [4]) Die PLANCK-EINSTEINsche Formel gilt zunächst nur für harmonische Oszillatoren, da die intramolekularen Schwingungen in Wirklichkeit anharmonisch sind, bedarf es streng genommen einer Erweiterung dieser Formel, doch fällt dieselbe numerisch verhältnismässig wenig ins Gewicht (vgl. hierzu die in folgender Fussnote angegebene Arbeit P. HENRYS).

ganz nichts übrig, als eine erneute Inangriffnahme einer experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärme der fraglichen Gase bei hohen Temperaturen[1]). Dabei schien es zweckmässig, eine Messmethode zu wählen, die 1. wahre spezifische Wärme liefert, 2. die sich bei tieferen Temperaturen bereits als durchaus zuverlässig bewährt hat.

2. Methode und Apparatur.

a) Allgemeines.

Auf Grund früherer Erfahrungen fiel die Wahl wiederum auf die Lummer-Pringsheimsche Methode, bei welcher das Versuchsgas von dem Druck $p_0 + \Delta p$ auf den in der freien Atmosphäre herrschenden Druck p_0 expandiert und gleichzeitig die adiabatische Abkühlung mittels eines feinen *Pt*-Widerstandsthermometers gemessen wird.

Freilich hatte sich herausgestellt[2]), dass die Methode in der üblichen Form und bei Verwendung von Versuchsgefässen von etwa 1 Liter Inhalt, die sich im Rahmen von Laboratoriumsversuchen noch ohne allzugrossen apparativen Aufwand genügend homogen erwärmen, nur noch bis etwa 200° C hinauf brauchbare Werte liefert[3]).

Bei höherer Temperatur ist nämlich die Dichte der Versuchsgase so gering, und damit ihre Temperaturleitfähigkeit so beträchtlich geworden, dass sich im Innern des Gefässes nach der Expansion keine konstante (sicher zu messende) Temperatur mehr einstellt. Wir gingen daher dazu über, bei erhöhtem Druck (bis etwa 9 Atm.) zu arbeiten. Es gelang auf diese Weise in der Tat, die Temperaturleitfähigkeit so weit herabzusetzen, dass sich wieder eine ausreichende Temperaturkonstanz nach der Expansion ergab. Naturgemäss musste die Expansion nunmehr in eine künstliche Atmosphäre vorgenommen werden, was indessen keine Schwierigkeiten verursachte. Als störend erwies sich jedoch zunächst das Auftreten von Konvektionsströmungen im Expansionsgefäss, die durch die Expansion selbst wie auch durch etwa vorhandene ungleichmässige Temperaturverteilung im Gefäss hervorgerufen wurden und sich naturgemäss bei erhöhtem Druck wesentlich stärker auszubilden bestrebt sind, als bei normalem Druck.

---

[1]) Kurz vor Abschluss dieser Arbeit erschienen die Ergebnisse einer Untersuchung von P. S. H. Henry ([Pr. Roy. Soc. (A) **133**, 492. 1931] an N_2 und O_2, welche mit einer von P. M. S. Blackett und E. K. Rideal neu angegebenen Methode gewonnen wurden und welche den theoretischen Werten erheblich näher kommen (durchschnittlich etwa um 1% zu hoch liegen) als sämtliche früheren Messdaten. [2]) Eucken und v. Lüde, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 413. 1929. [3]) Bei Wasserstoff lag die obere Grenze der Verwendbbarkeit der Methode sogar noch erheblich tiefer.

Um Fehler in der exakten Ermittlung der Temperaturmessung nach der Expansion zu vermeiden, mussten diese Konvektionserscheinungen unbedingt beseitigt werden, was schliesslich im Laufe einer verhältnismässig grossen Zahl von Vorversuchen auch in befriedigendem Umfange gelang.

b) Überblick über die gesamte Versuchsanordnung.

Die Expansionsbombe (Inhalt etwa 0·8 Liter) befindet sich in einem Bleibad, welches seinerseits in einen elektrischen grossen Silitwiderstandsofen eingebaut ist. Die Bombe steht durch eine weite

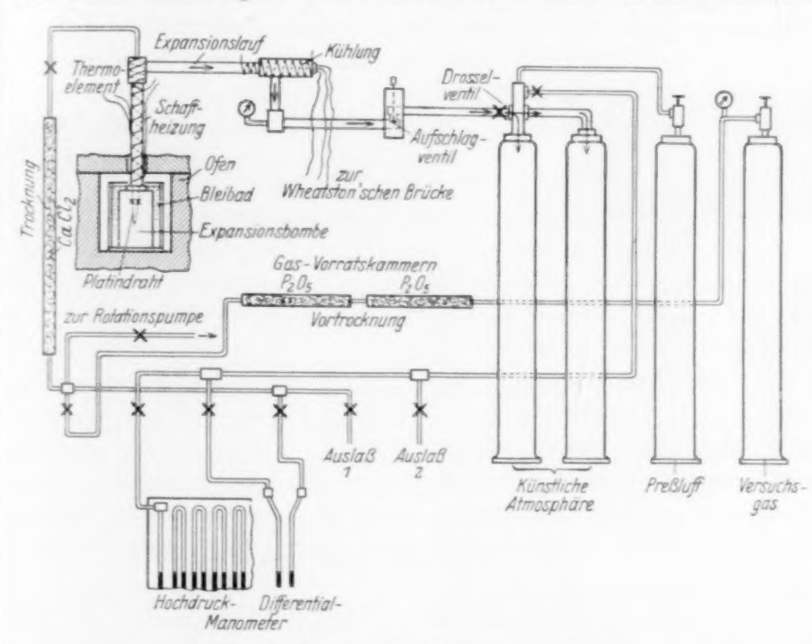


Fig. 1. Schema der Gesamtapparatur.

Expansionsrohrleitung über ein Expansions-(Aufschlag-)ventil und ein Drosselventil mit der künstlichen Atmosphäre, zwei grossen Stahlflaschen von zusammen etwa 80 Liter Inhalt, in Verbindung. In ihr befindet sich Luft von etwas geringerem Druck als er in der Expansionsbombe herrscht. Andere Rohrleitungen führen von der künstlichen Atmosphäre zu einer Pressluftflasche, zu einem Differential- und einem Hochdruckmanometer und zu einem Ausströmventil, ferner von den Versuchsgasbomben über Gasvorrats-Trockenkammern zur

Expansionsbombe. Letztere Rohrleitung steht noch in Verbindung mit dem Differentialmanometer, einer (Rotations-)Ölpumpe zum Evakuieren der Expansionsbombe und ebenfalls einem Ausströmventil. Ein Röhrenfedermanometer dient zur ungefähren Prüfung des Gasdruckes in der Expansionsbombe, ehe die Leitungen zum empfindlichen Differentialmanometer geöffnet werden. Dieses und das Hochdruckmanometer geben den Gasdruck in der künstlichen Atmosphäre und den Überdruck des Gases in der Expansionsbombe vor der Expansion an. Temperatur des Versuchsgases und Temperaturerniedrigung im Moment der Expansion werden von einem in der Expansionsbombe befindlichen Platinwiderstandsthermometer angezeigt, dessen Zuführungsdrähte an einer gekühlten Stelle aus der Expansionsleitung heraustreten und zu einer WHEATSTONschen Brückenanordnung führen.

c) Einzelheiten der Druckapparatur.

Das Bleibad, welches die Expansionsbombe umgibt, befindet sich in einem viereckigen $30 \times 17 \times 17$ cm grossen Tiegel, welcher aus hitzebeständigem Elektrogusseisen „Hartogen"[1]) hergestellt ist. Die Füllung des Tiegels erfordert etwa 55 kg Blei. Um das flüssige Blei nach Möglichkeit gegen Oxydation zu schützen, ist es mit einer Schicht einer eutektischen Mischung von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid bedeckt. Der Silitwiderstandsofen ist für etwa 12 kW Maximalleistung gebaut[2]). Seine Höhe beträgt etwa 1·60 m, der für Versuche zur Verfügung stehende gleichmässig temperierte Raum $30 \times 35 \times 40$ cm. Die Grösse und Wärmekapazität dieses Ofens gewährleisten eine vorzügliche ständige Temperaturkonstanz auch bei höheren Temperaturen.

Das an die künstliche Atmosphäre angeschlossene Hochdruckmanometer besteht aus acht hintereinander geschalteten Quecksilbermanometern, bei denen destilliertes Wasser als Drucküberträger zwischen den einzelnen Quecksilbersäulen dient. Eine einmalige Eichung sämtlicher Schenkel des Manometers mit einem Kathetometer erlaubt, alle ferneren Druckeinstellungen aus der Einstellung des letzten Schenkels abzulesen. Drucke bis zu etwa 10 Atm. können auf diese Weise schnell und ohne weiteres auf etwa 0·5‰ genau gemessen werden.

[1]) Von Fa. Otto Jachmann, Berlin, geliefert. [2]) Von Fa. Marcell Knülle, Düsseldorf, hergestellt.

Das **Differentialmanometer**, ein Quecksilbermanometer mit zwei weiten Schenkeln, zeigt die im allgemeinen 25 bis 200 mm betragende Druckdifferenz Δp zwischen der Expansionsbombe und der künstlichen Atmosphäre an. Eine Klopfvorrichtung aus einer biegsamen Feder und einem Korken, die vom Kathetometer aus betätigt werden kann, ferner eine Beleuchtungsvorrichtung für beide Manometer und für das ebenfalls notwendige Barometer gewährleisten eine einwandfreie Einstellung am Kathetometer auf etwa $^1/_{20}$ mm.

Ein **Drosselventil** kurz vor der künstlichen Atmosphäre ermöglicht die Einstellung der Expansionsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen.

Das die **Expansion auslösende Ventil** (Fig. 2) ist ein Flachsitzventil, welches durch ein an einem Hebelarm befestigtes herabfallendes Gewicht im geeigneten Moment aufgeschlagen wird.

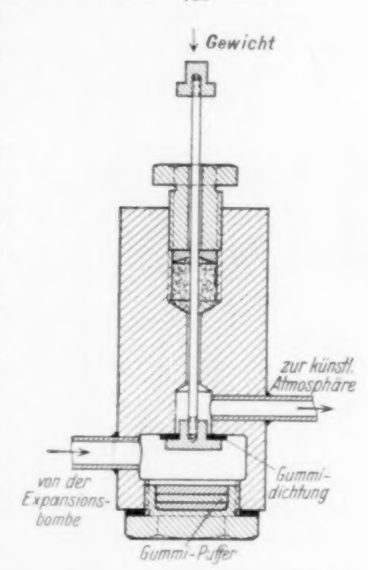


Fig. 2. Expansionsventil.

Die **Expansionsbombe** (Fig. 3), von der Firma Krupp aus hochhitzebeständigem (*NCT* 3)-Material nach Angabe hergestellt, ist ein zylindrisches Gefäss von 80 mm innerem Durchmesser, durch einen Deckel mit hohlem Schaft und einer Mutter verschlossen. An dem Deckel ist ein zweiter aus Feinsilberblech befestigt, auf dessen konischen Ansatz ein sonst frei hängendes Gefäss, ebenfalls aus Feinsilber, aufgeschoben ist und welches an zwölf geeigneten Stellen Bohrungen (Expansionslöcher) von nur 0·6 mm Durchmesser aufweist. Das Versuchsgas wird auf diese Weise gezwungen, im gewünschten Augenblick konzentrisch von dem in der Gefässachse hängenden Platinwiderstandsthermometer hinweg durch die Expansionslöcher, den hohlen Schaft und durch die Expansionsrohrleitung zur künstlichen Atmosphäre hin zu expandieren. Das Platinwiderstandsthermometer besteht aus einer Schlinge eines 15 μ starken gezogenen Platindrahtes, dessen Enden an drei stärkeren (0·4 mm Durchmesser aufweisenden) Platindrähten in der Wasserstofflamme angeschweisst sind[1]). Diese

[1]) Bei 0° C betrug der Widerstand des Messdrahtes 64·45 Ohm.

letzteren Platindrähte sind der Wärmezuleitung wegen in der Nähe der Schweissstellen ausgewalzt und schmal geschnitten. Ein aus einem dünnen Quarzstab geeignet geformtes Gewichtchen ist mittels zwei weiteren 15 μ Platindrahtschlingen an dem Widerstandsdraht aufgehängt, so dass letzterer stets leicht gespannt in der Nähe der Gefässachse sich befindet und sich nicht verdrillen kann. Der hohle Schaft des Deckels birgt die durch ein Quarzrohr geschützten und unter sich durch Porzellanröhrchen isolierten drei Zuführungsleitungen zum Widerstandsthermometer und ausserdem eine Stahlkapillare, durch welche frisches Gas in das Innere der Bombe eingeführt werden kann.

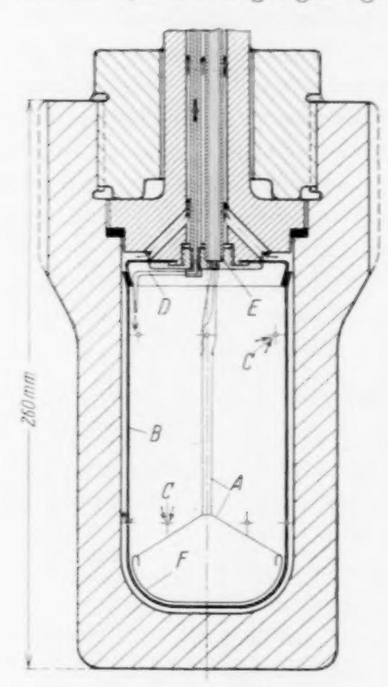


Fig. 3. Expansionsbombe.
A 15 μ Platindrähte. *B* Silbergefäss. *C* Expansionslöcher. *D* Gaszuführungsleitung. *E* Quarzrohr. *F* Quarzgewicht.

Um den nach aussen führenden Schaft des Expansionsgefässes war eine besondere Heizwicklung (aus Chromnickeldraht) angebracht, um auch diesen auf etwa die Temperatur des Bleibades bringen zu können und auf diese Weise die Ausbildung von störenden Konvektionsströmungen zu verhindern. Die an den Schaft sich anschliessende Expansionsleitung wird kurz vor dem Aufschlagventil mittels einer Bleirohrschlange gekühlt, da hier die Zuführungsleitungen zum Widerstandsthermometer in weissen Siegellack eingekittet von der Wheatstonschen Brücke her in die Expansionsleitung eintreten.

d) Die elektrische Widerstands-(Temperatur)registrierung.

Die auf Fig. 4 dargestellte Wheatstonsche Brückenschaltung zur Widerstandsmessung ist in ähnlicher Weise bereits von Eucken und v. Lüde (loc. cit.) verwandt worden. Im Augenblick der Expansion wird durch Schalten eines einem 10 Ohm Widerstand parallel liegenden Kompensationswiderstandes bekannter Grösse die Widerstands-

erniedrigung nahezu kompensiert, so dass das als Nullinstrument dienende grosse Edelmannsche Saitengalvanometer nur den kleinen, nicht kompensierten Rest der Widerstandsänderung anzeigt. Die diesem entsprechenden Ausschläge der Saite des Galvanometers werden 1000fach vergrössert auf einen Film photographiert und dort ausgemessen. Die Eichung des Galvanometerausschlages erfolgt durch Kurzschliessen eines bestimmten Eichwiderstandes unmittelbar vor jeder Expansion und wird auf dem gleichen Film photographisch festgehalten.

Eine Wiedergabe der gesamten Schaltung zeigt die Fig. 5. Wie in ähnlicher Weise schon bei Eucken und v. Lüde (loc. cit.) erfolgen auch hier sämtliche Schaltvorgänge automatisch im richtigen Moment durch eine Schaltwalze. Durch einfaches Einrücken einer Mitnahmevorrichtung wird diese Walze eine Umdrehung lang von der langsam rotierenden Filmtrommel mitgenommen, so dass ihre Segmente zeitweilig in Quecksilberrillen eintauchen und auf diese Art elektrisch nacheinander: Anheben einer Lichtklappe (vor der Filmtrommel), Kurzschliessen des Eichwiderstandes, Einschalten des Kompensationswiderstandes, Auslösen des Ventilfallgewichts und Wiederschliessen der Lichtklappe bewirken. Ferner wird durch diese Walze der Brückenstrom im geeigneten Moment ganz aus- und wieder eingeschaltet, um auf diese Weise grosse Ausschläge des Galvanometers beim Einschalten des Kompensationswiderstandes zu vermeiden. Von dieser Einrichtung ist später jedoch kein Gebrauch gemacht worden, da es in Fällen geringer Zeitdauer der Temperaturkonstanz nach der Expansion wichtiger erschien, den Moment des Endes der Expansion genau zu erfassen.

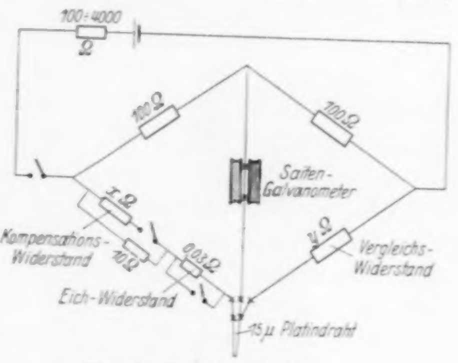


Fig. 4. Brückenschaltung.

Falls die Versuche nur visuell beobachtet werden sollten, konnte durch einfaches Umlegen von vier Wippen die Schaltwalze ausgeschaltet und die einzelnen Schaltvorgänge von Hand betätigt werden. Die Brücke ist an keiner Stelle geerdet, jedoch das das Widerstandsthermometer umgebende Expansionsgefäss, anderenfalls trat eine kapazitive Aufladung der Brücke ein, die sich in periodischem

Anschlagen der Saite des Galvanometers an das Objektiv unter Ladungsabgabe äusserte.

Eine Pendeluhr unterbricht den Strahlengang der Projektionslampe rhythmisch. Die Zeitmarken, die dadurch auf den Filmen ent-

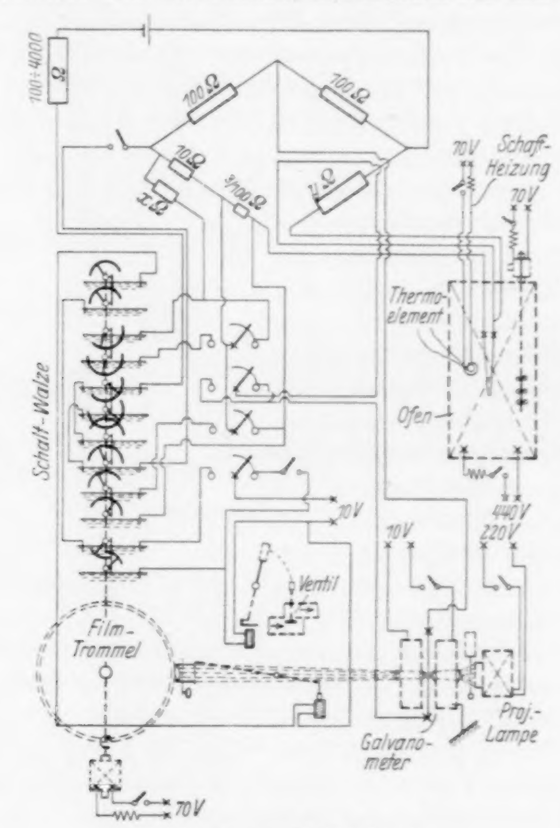


Fig. 5. Gesamtschaltschema.

stehen, gestatten einen Rückschluss auf die Zeitdauer der Expansion und der ihr folgenden Temperaturkonstanz zu ziehen. Zur Vermeidung von Erschütterungen stand das Saitengalvanometer (auch Pendeluhr und Projektionslampe) auf einem tief eingemauerten Zementsockel.

e) Ausführung der Versuche.

Die Durchführung der Versuche mit der geschilderten Apparatur gestaltete sich etwa wie folgt: Nachdem über Nacht der elektrische Ofen und die durch ein Thermoelement kontrollierte Schaftheizung

auf die gewünschte Temperatur gebracht und auf Konstanz einreguliert worden war, wurde das Expansionsgefäss nach dreimaligem Evakuieren und Spülen mit dem zu messenden Gas bis zu einem Druck p_1 gefüllt, während gleichzeitig in der künstlichen Atmosphäre durch Einlassen von Pressluft ein um Δp kleinerer Druck p_2 erzeugt wurde. Nunmehr wurde der die Filmtrommel bewegende ständig laufende Elektromotor in Gang gesetzt, die Brückenwiderstände wurden eingestellt und eine Lichtklappe niedergelegt, die sich vor einer zweiten elektromagnetisch betätigten befindet und nur die Belichtung eines Viertels des gesamten Filmes während eines Versuchs zulässt. Die Schärfe des Schattens des Saitengalvanometers und die geeignete Empfindlichkeit des Instruments durch verschiedenes Spannen der Saite musste vor jedem Versuch einreguliert werden. Kurz vor der eigentlichen Messung wurde das dann elektromagnetisch auszulösende Fallgewicht eingehakt, die Projektionslampe eingeschaltet, der an der Filmtrommel befindliche Kassettenschieber geöffnet, durch ein Nadelventil die Leitung von der Expansionsbombe zum Differentialmanometer geschlossen und die Schaltwalze eingerückt. Von diesem Moment an erfolgen sämtliche Vorgänge in den nächsten Sekunden automatisch. Erst nach der Expansion und photographischen Aufnahme wird das Expansionsventil und der Kassettenschieber der Filmtrommel wieder mit der Hand geschlossen und sofort der genaue Druck und Überdruck am Hochdruck bzw. Differentialmanometer mit dem Kathetometer abgelesen[1]). Die darauffolgende Ablesung des Barometerstandes, des vor der Expansion am

[1]) Streng genommen hätte unmittelbar nach der Expansion (in dem Augenblick, in welchem das *Pt*-Thermometer Temperaturkonstanz anzeigte) der gemeinsame Enddruck in der Expansionsbombe und der künstlichen Atmosphäre zur Ermittlung der effektiven Druckdifferenz abgelesen werden müssen. In Vorversuchen konnte jedoch durch Schliessen der Verbindung Differentialmanometer-Expansionsbombe kurz vor dem Erfolgen der Expansion das Verhalten des Druckes in der künstlichen Atmosphäre bequem am Differentialmanometer verfolgt werden. Es zeigte sich, dass die wenige Millimeter betragende Druckerhöhung in der künstlichen Atmosphäre infolge nur sehr langsamen Ausgleiches der geringfügigen Kompressionswärme längere Zeit praktisch konstant blieb. Deshalb konnte schliesslich eine Bestimmung der effektiven Druckdifferenz ohne Fehler auch einige Sekunden nach der Expansion in folgender Weise erfolgen: Am Differentialmanometer wurde ein gewisser Überdruck eingestellt, die Verbindungsleitung des Manometers zur Expansionsbombe geschlossen und die Expansion eingeleitet. Sofort nach der Expansion wurde mit dem Kathetometer die sich einstellende effektive Druckdifferenz abgelesen.

Vergleichsrheostaten eingestellten Kompensationswiderstandes und der Zimmertemperatur vervollständigen die Messdaten. Nach Öffnen des Nadelventils wird durch Zuleiten frischen Gases der Überdruck in der Bombe wieder hergestellt und die Messung wiederholt. Nach vier Aufnahmen wird der Film gewechselt.

Eine Messung eines Gases bei einer Temperatur erforderte ausser einer grossen Zahl von nur visuell beobachteten Vorversuchen zur richtigen Wahl der Kompensation durchschnittlich acht photographisch aufgenommene Einzelmessungen bei drei verschiedenen Überdrucken (siehe spätere Ausführungen). Die gewöhnlich während einer Messerie an zwei Gasen bei konstanter Temperatur ausgeführten Versuche nebst den dazu gehörigen Eichversuchen benötigten ein etwa 20- bis 30stündiges fast ununterbrochenes Messen.

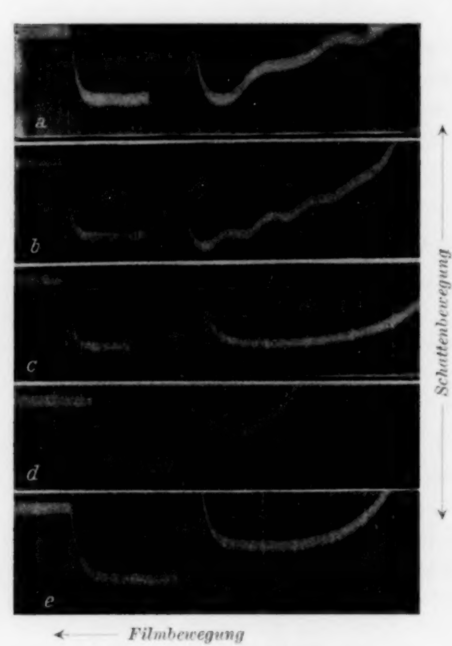


Fig. 6. Originalaufnahmen.

f) Besprechung einiger Originalaufnahmen.

Fig. 6 stellt die Reproduktion einiger charakteristischer Originalaufnahmen der registrierten Widerstandsänderung bei der Expansion dar. Links ist der mit einem bekannten Widerstand erhaltene Eichausschlag zu erkennen, während die rechte Seite den zeitlichen Verlauf des Widerstandes des Messdrahtes unmittelbar nach der Expansion zeigt[1]).

Bei den Aufnahmen *a* und *b* der Fig. 6, die noch während der Ausführung von Vorversuchen gemacht wurden, traten noch Schwingungen auf, die teils durch Konvektionsströmungen, teils infolge zu

[1]) Man erkennt, wie der Schatten der Galvanometersaite sich nach Einschalten des Kompensationswiderstandes zunächst weit aus der Nullage entfernt, dann aber infolge der Temperaturerniedrigung durch die Expansion bald wieder in ihre Nähe zurückkehrt.

weiter Öffnung des Drosselventils (siehe Fig. 1) durch ein Hin- und Herpendeln der kommunizierenden Gasmassen bedingt waren.

Film *c* zeigt einen bei 1 Atm. Druck und Zimmertemperatur gelungenen Versuch mit Luft, Film *d* einen solchen mit Wasserstoff. Während die Temperatur bei Luft nach der Expansion eine ganze Zeit gut konstant bleibt, ist dies bei Wasserstoff wegen seiner geringen Dichte und guten Wärmeleitfähigkeit nicht mehr in ausreichendem Masse der Fall. Doch genügt schon ein Druck von 4 Atm., um auch beim Wasserstoff die Temperaturleitfähigkeit soweit zu erniedrigen, dass eine gute Temperaturkonstanz eintritt (Film *e*).

3. Das Versuchsmaterial.

Die zu den Versuchen benutzten Gase (Ar, He, H_2, O_2, N_2, CO_2) wurden durchweg einem grösseren in Stahlbomben befindlichen Vorrat entnommen[1]). Beim Argon verfügten wir über zwei Bomben, von denen die eine an Verunreinigungen 0·1 % O_2 und 6·5 % N_2, die andere nur 0·1 % O_2 und 1·2 % N_2 enthielt. Die übrigen Gase waren als praktisch rein anzusehen, indem das Helium 0·1 % N_2, der Stickstoff 0·2 % O_2 ,der Wasserstoff etwa 0·5 % Luft, der Sauerstoff 0·25 % N_2 und die Kohlensäure etwa 0·1 % Luft enthielten.

4. Auswertung des Messdaten.

a) Allgemeines.

Die Lummer-Pringsheimsche Methode beruht bekanntlich auf der für eine isentropische Expansion bzw. Kompression allgemein geltenden Differentialgleichung

$$c_p = T \left(\frac{\partial v}{d T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s, \tag{1}$$

die für ideale Gase die Gestalt

$$c_p = \frac{R T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \tag{1a}$$

annimmt. Beschränkt man sich der Einfachheit halber zunächst auf letztere Differentialgleichung, indem man die Berücksichtigung der tatsächlich vorhandenen Abweichungen der Versuchsgase durch eine nachträglich anzubringende Korrektion vorsieht, dementsprechend

---

[1]) Argon, Helium und Sauerstoff wurde uns freundlichst durch Vermittlung Dr. F. Pollitzers von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt, der wir noch an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen verbindlichst danken möchten.

aber c'_p an Stelle der wirklichen Molwärme c_p schreibt, so liefert deren Integration

$$c'_p = R \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln T_2 - \ln T_1}, \qquad (2)$$

wobei T_1 die Anfangstemperatur, p_1 den Anfangsdruck, T_2 die Endtemperatur, p_2 den Enddruck unmittelbar nach der Expansion bedeuten. Dabei ist es, wie man leicht übersieht, im Prinzip gleichgültig, ob die Expansion in die freie oder in eine künstliche Atmosphäre erfolgt, nur ist in letzterem Falle die exakte Ermittlung des gemeinsamen Enddruckes p_2 etwas schwieriger (vgl. hierzu Abschn. 2e).

b) Ermittlung der Gastemperaturen aus den Widerstandsregistrierungen.

Zur Umrechnung der registrierten Widerstände vor und nach der Expansion auf Temperaturen hätte es einer sehr genauen Feststellung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des benutzten Platindrahtes bedurft. Da sich diese direkte Eichung aus verschiedenen Gründen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ausführen liess, zogen wir eine indirekte Eichung vor, indem wir eine Anzahl Expansionsversuche mit Argon ausführten und bei ihnen die Molwärme bei unendlich kleinem Druck als bekannt ansahen, so dass der Temperaturkoeffizient des Widerstandes berechnet werden konnte.

Bei der Ermittlung der Endtemperatur T_2 ist nun bekanntlich ferner zu beachten, dass die unmittelbaren Angaben des Widerstandsthermometers infolge des Einflusses der Strahlung der Gefässwände nicht unmittelbar der Gastemperatur entsprechen, sondern einer Konvergenztemperatur, die zwischen der Gastemperatur und der etwas höheren Wandtemperatur liegt.

Die hierdurch erforderliche Korrektion, die sogenannte Strahlungskorrektion, wurde etwas anders, als es bei Eucken und v. Lüde geschah, auf Grund folgender Überlegung ermittelt:

Ist ΔT_{Gas} die Temperaturerniedrigung des Gases infolge der Expansion, ΔT_{Draht} diejenige, die der Messdraht erleidet, so besteht die Beziehung:

$$\Delta T_{\text{Gas}} = \Delta T_{\text{Draht}} + \Delta\Delta T_{\text{Strahlungswärmeleitung}}, \qquad (3)$$

wobei $\Delta\Delta T$ die Temperaturdifferenz angibt, die zwischen Gastemperatur und Messdrahttemperatur entsteht, dem Gleichgewicht entsprechend, das sich zwischen der dem Messdraht von den Wänden her zugestrahlten und durch Wärmeleitung an das Gas abgegebenen

Wärme bildet. Dieses Gleichgewicht lässt sich auch folgendermassen ausdrücken: $A \Delta T_{\mathrm{Draht}} = B \Delta \Delta T = b \lambda_{\mathrm{gas}} \Delta \Delta T$[1]),

wobei A von den jeweiligen Strahlungsbedingungen abhängt, während B der Wärmeleitfähigkeit λ_{gas} des Gases direkt proportional gesetzt werden kann. Setzt man den hieraus folgenden Wert für $\Delta\Delta T$:

$$\Delta \Delta T = \frac{A}{b \lambda_{\mathrm{gas}}} \cdot \Delta T_{\mathrm{Draht}} = \frac{A'}{\lambda_{\mathrm{gas}}} \cdot \Delta T_{\mathrm{Draht}} \tag{4}$$

in Formel (3) ein und dividiert durch Δw, die gemessene Widerstandsänderung, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta T_{\mathrm{Gas}}}{\Delta W} = \frac{\Delta T_{\mathrm{Draht}}}{\Delta W} \cdot \left(1 + \frac{A'}{\lambda_{\mathrm{Gas}}}\right) \tag{5}$$

oder

$$\alpha_{\mathrm{Gas}} = \alpha_{\mathrm{wirkl}} \left(1 + \frac{A'}{\lambda_{\mathrm{Gas}}}\right). \tag{5a}$$

$\frac{\Delta T_{\mathrm{Gas}}}{\Delta W} = (\alpha_{\mathrm{Gas}})$ ist der gesuchte, Strahlung und Leitung bereits berücksichtigende Umrechnungsfaktor zwischen der gemessenen Widerstandsänderung und der Änderung der Gastemperatur, während $\frac{\Delta T_{\mathrm{Draht}}}{\Delta W} = (\alpha_{\mathrm{wirkl}})$ den gewöhnlichen Temperaturkoeffizienten des Messdrahtes darstellt.

Man geht nun einfach so vor, dass man nicht nur mit Argon, sondern auch mit einem anderen einatomigen Gas von erheblich anderem Wärmeleitvermögen, und zwar Helium, eine Anzahl Eichversuche durchführt und auf diese Weise α_{Ar} und α_{He} ermittelt, so dass es möglich ist, die beiden Unbekannten der Gleichung (5a) zu berechnen und damit auch den Umrechnungsfaktor α_{gas} für jedes sonstige Gas anzugeben, dessen Wärmeleitfähigkeit bekannt ist.

Mit besonderer Sorgfalt wurden die geschilderten Eichmessungen mit *Ar* und *He* bei etwa 420° C ausgeführt; hier ergaben sich für die prozentuale Strahlungskorrektion, d. h. den Ausdruck $100 \left(\frac{\alpha_{\mathrm{gas}} - \alpha_{\mathrm{wirkl}}}{\alpha_{\mathrm{gas}}}\right)$ folgende Werte: Argon 1·16 %, Helium 0·17 %, Sauerstoff und Stickstoff 0·87 % und CO_2 1·28 %[2]).

Da Faktor A' cet. par. der jeweiligen Strahlungsintensität proportional ist, sich also mit der dritten Potenz der absoluten Temperatur

[1]) Vgl. EUCKEN und v. LÜDE, loc. cit., Gleichung (12), S. 429. [2]) Die zur Auswertung erforderlichen Werte für die Wärmeleitfähigkeiten α_{gas} wurden von LANDOLT-BÖRNSTEIN (unter Berücksichtigung ihrer Temperaturabhängigkeit) entnommen.

ändert, bereitet es keine Schwierigkeiten, die Strahlungskorrektion auch für die Temperaturen, bei denen Versuche angestellt wurden, zu berechnen[1]).

c) **Sonstige Korrektionen der unmittelbaren Messdaten.**

Es stellte sich heraus, dass die Ergebnisse für c_p sich in der Regel ein wenig mit der Grösse des gewählten Überdruckes bzw. der gemessenen Temperaturerniedrigung etwas änderten. Vermutlich beruht der Effekt darauf, dass die Temperatur des ganzen Expansionsgefässes

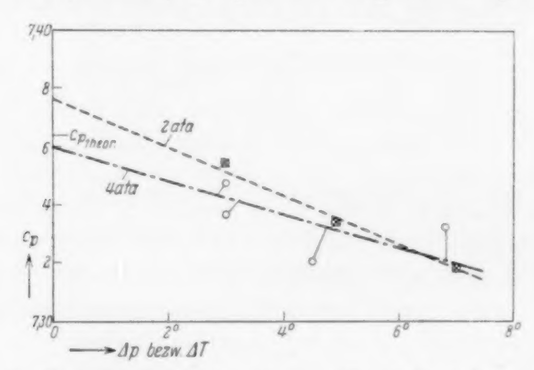


Fig. 7. Extrapolation auf Δp bzw. $\Delta T = 0$ [O_2 bei $T = 481°$].

trotz aller dahin zielenden Bestrebungen meistens noch nicht so homogen war, wie die vorliegenden Versuche, bei denen es noch auf Bruchteile eines $^1/_{100}$ Grades ankam, erfordert hätten. Infolgedessen gelangten Gasschichten aus anderen Teilen des Expansionsgefässes, die um wenige $^1/_{100}$ Grade kühler oder wärmer waren als die den Platindraht umgebenden Schichten, schockartig durch die Expansion in die Nähe des Messdrahtes und täuschten eine grössere (eventuell kleinere) Temperaturerniedrigung vor, als sie tatsächlich durch die Expansion hervorgerufen wird, ohne aber die Temperaturkonstanz selbst zu beeinflussen. Die Grösse dieses Effekts ist mit wechselndem Expansionsüberdruck Δp verschieden und würde verschwinden, wenn Δp klein genug gewählt werden könnte, da in letzterem Falle kein Gas aus weiterer Entfernung an den Draht herangebracht werden würde. Zahl-

[1]) Dass die von EUCKEN und v. LÜDE ermittelten Strahlungskorrektionen erheblich grösser waren rührt daher, dass damals an Stelle eines blanken (gezogenen) Platindrahtes ein WOLLASTON-Draht benutzt wurde, dessen Emissionskoeffizient nahezu 0·3 betrug.

reiche Versuche mit Luft, Wasserstoff, Argon und CO_2 von verschiedenem Absolutdruck unter Variation des Überdruckes zeigten, dass der beschriebene Effekt weitgehend proportional Δp ist, so dass eine lineare Extrapolation auf $\Delta p = 0$ als einfachster Weg erschien, den Fehler auszumerzen. Fig. 7 zeigt eine solche Extrapolation bei einer der unten angegebenen Messungen.

d) Berechnung der wirklichen Molwärme c_p und $c_{p\infty}$ aus c'_p.

Die Umrechnung der zunächst mittels Gleichung (2) berechneten Molwärme c'_p auf die wirkliche Molwärme c_p erfolgte mittels der Formel[1]):

$$c_p = \left(1 + \frac{p}{R} \cdot \frac{dB}{dT}\right) c'_p, \tag{6}$$

wobei B den in der abgekürzten Zustandsgleichung

$$p \cdot v_m = RT + B \cdot p \tag{7}$$

auftretenden sogenannten zweiten Virialkoeffizienten darstellt. Von dem auf diese Weise erhaltenen c_p-Wert gelangt man zu den für unendlich kleinen Druck geltenden Molwärmen $c_{p\infty}$ auf Grund der Formel:

$$c_{p\infty} = c_p + T \int \frac{d^2 B}{d T^2} p. \tag{8}$$

Für die Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der B-Werte wurde die Callendarsche Formel:

$$B = b - \frac{a}{T^x} \tag{9}$$

benutzt; die für die einzelnen Gase auf Grund der Angaben von Holborn und Otto[2]) folgende Gestalten annahmen:

$$Ar{:}\; B = 26{\cdot}8 - \frac{2{\cdot}20 \cdot 10^5}{T^{1{\cdot}5}}\ \mathrm{cm^3/Mol}$$

$$N_2{:}\; B = 33{\cdot}27 - \frac{3{\cdot}4 \cdot 10^5}{T^{1{\cdot}6}}\quad ,,$$

$$O_2{:}\; B = 21{\cdot}0 - \frac{3{\cdot}4 \cdot 10^5}{T^{1{\cdot}6}}\quad ,,$$

$$CO_2{:}\; B = 42{\cdot}8 - \frac{14{\cdot}9 \cdot 10^6}{T^2}\quad ,, \;.$$

Beim Wasserstoff und Helium konnten die Abweichungen vom idealen Gaszustand ganz vernachlässigt werden. Bei den mit Argon angestellten Eichversuchen wurde selbstverständlich zunächst c'_p aus dem als bekannt angenommenen c_p-Wert mittels (8) und (6) rückwärts berechnet.

---

[1]) Näheres bei Eucken und v. Lüde, loc. cit., S. 433ff. [2]) Z. Physik **23**, 77. 1924. Siehe auch A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 166.

5. Ergebnisse.

Die folgende Tabelle 1 gibt zunächst als Beispiel einige mit Argon und Helium bei etwa 420° C angestellte Eichversuche, sowie die an O_2 ausgeführten c_p-Bestimmungen mit einer Anzahl von Einzelheiten wieder. Tabelle 1a enthält dementsprechend Angaben über die absolute Versuchstemperatur T, die zugrunde gelegte spezifische Wärme $c_{p\infty}$ bei unendlich kleinem Druck, den Versuchsdruck p in Millimeter Hg, die Molwärme c_p bei dem Druck p mm Hg, die Molwärme c'_p, den Überdruck Δp in Millimeter Hg, die rechnerisch auf Grund von Gleichung (2) ermittelte Temperaturdifferenz ΔT in Graden, die gemessene Widerstandsänderung ΔW, den gefundenen Koeffizienten $\frac{1}{\alpha_{\text{gas}}}$ in Grad pro Ohm, den auf $\Delta p = 0$ extrapolierten $\frac{1}{\alpha}$-Wert, den wirklichen Koeffizienten des Messdrahtes $\frac{1}{\alpha_{\text{wirkl}}}$, sowie den unter Berücksichtigung der Strahlungskorrektion [Gleichung (5a)] zu berechnenden $\frac{1}{\alpha_{\text{gas}}}$-Wert für die übrigen Gase. Tabelle 1b enthält im wesentlichen die gleichen Angaben nur in einer anderen Reihenfolge.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse sämtlicher definitiver Versuche zusammengefasst (siehe anliegende Tabellen). In der vorletzten Spalte der Tabelle 2 finden sich theoretische $c_{p\infty}$-Werte verzeichnet, für welche zu setzen ist:

$$c_{p\infty} = \frac{7}{2} R + c_s ,$$

c_s, die (temperaturabhängige) Schwingungswärme wurde mittels der Planck-Einsteinschen Formel berechnet, wobei für Sauerstoff die bandenspektroskopisch ermittelte charakteristische Temperatur $\Theta = 2250°$, für Stickstoff $\Theta = 3370°$ und für H_2 $\Theta = 6100°$ benutzt wurde. Bei dem dreiatomigen CO_2 erfolgte entsprechend der völlig gestreckten Gestalt der Molekel die Berechnung der spezifischen Wärme nach der Formel:

$$c_{p\infty} = \frac{7}{2} R + 2\varphi\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) \cdot \tag{1}$$

Θ_1 entspricht hierbei den beiden senkrecht zur Molekelachse erfolgenden Schwingungen des Zentralatoms, Θ_2 den symmetrischen Schwingungen der beiden Aussenatome auf das Zentralatom zu und Θ_3 der unsymmetrischen Schwingung zwischen dem Zentralatom und den beiden Aussenatomen. Θ_1 und Θ_3 ergeben sich aus ultraroten Spektralbeobachtungen zu: $\Theta_1 = 960°$, $\Theta_3 = 3280°$, Θ_2 ist optisch inaktiv, folgt aber aus dem Raman-Effekt zu $\Theta_3 = 1830°$.

Tabelle 1. a) Eichversuche bei etwa 420° C.

Gas	Zahl der Messungen	T^0	$c_{p\infty}$	p mm Hg	c_p b. Dr. p.	c'_p	Δp	ΔT^0	ΔW	$\frac{1}{\alpha_{gas}}$ gef.	$\frac{1}{\alpha_{gas}}$ extrap.	$\frac{1}{\alpha_{gas}}$ wirkl.	$\frac{1}{\alpha_{gas}}$ ber.
Ar	2	691·4	5·121 [1]	4543·6	5·131	5·122	91·40	5·426	1·1079	4·897			
Ar	2	691·3	5·121	4503·2	5·131	5·122	54·30	5·242	0·6615	4·904			
Ar	2	691·4	5·121	4480·2	5·131	5·122	32·75	1·964	0·4016	4·891	4·882		$\frac{1}{\alpha}\, O_2 = 4·868$
Ar	2	691·0	5·121	4475·6	5·131	5·122	32·65	1·960	0·4011	4·886			$\frac{1}{\alpha}\, N_2 = 4·868$
He	2	691·0	4·967	7055·1	4.966	4·966	135·20	3·327	0·1038	4·826		4·826	$\frac{1}{\alpha}\, CO_2 = 4·888$
He	2	691·0	4·967	6971·6	4·966	4·966	80·90	3·214	0·6631	4·848			
He	2	691·0	4·967	6948·5	4·966	4·966	48·25	1·923	0·3973	4·840	4·834		
He	2	691·0	4·967	6936·0	4·966	4·966	48·25	1·926	0·3978	4·843			

b) $c_{p\infty}$-Bestimmungen von O_2 bei etwa 420° C.

Gas	Zahl der Messungen	T^0	Δw	Strahlungskorrektion in %	p mm Hg	Δp mm Hg	c'_p	c'_p extrap.	c_p b. Dr. p	$c_{p\infty}$ beob.
O_2	2	691·4	1·0111	0·87	3038·2	95·70	7·843			7·795
O_2	2	691·4	0·6640		3037·6	57·20	7·907			
O_2	2	691·0	0·3938		3039·2	33·40	7·815	7·792	7·801	
O_2	2	694·4	1·1159		5850·9	182·1	7·741			7·841
O_2	2	694·4	0·6166		5843·7	100·0	7·769	7·835	7·852	
O_2	2	694·4	0·2778		5840·6	45·05	7·817			
O_2	2	691·0	0·3955	0·87	3035·9	33·45	7·801			

[1]) Unter Berücksichtigung der vorhandenen Verunreinigungen von O_2 und N_2.

Tabelle 2. Endergebnisse.

Gas	T°	Zahl der Einzelmessungen	p atm.	c'_p	$c_{p\infty}$ beob.	$c_{p\infty}$ theor.	Δ in % (c_p beob — c_p theor)
H_2	476	2	9·35	6·904	6·906	6·952	— 0·7
H_2	627	2	9·68	6·963	6·966	6·962	+ 0·05
H_2	787	2	9·80	6·973	6·975	7·002	— 0·4
O_2	386	8	3·95	7·133	7·162	7·150	+ 0·2
O_2	481	6	4·04	7·352	7·360	7·361	— 0·01
O_2	481	8	2·14	7·371	7·376	7·361	+ 0·2
O_2	691	6	4·00	7·792	7·795	7·827	— 0·4
O_2	694	6	7·70	7·835	7·841	7·833	+ 0·1
O_2	870	8	8·57	8·096	8·099	8·120	— 0·3
N_2	481	8	4·06	7·034	7·039	7·037	— 0·3
N_2	481	6	2·30	7·036	7·040	7·037	+ 0·04
N_2	691	8	7·84	7·314	7·319	7·315	+ 0·05
N_2	691	8	4·06	7·327	7·329	7·315	+ 0·2
CO_2	690	8	5·80	11·84	11·91	11·88	+ 0·3
CO_2	871	8	8·60	12·77	12·82	12·63	+ 1·5

Es ergibt sich, dass die Lage der beobachteten Messpunkte fast durchweg sehr befriedigend mit den theoretisch berechneten übereinstimmt, nur bei Kohlensäure liegt der gefundene $c_{p\infty}$-Wert 1·5% höher als der gemessene, was vermutlich durch eine Ungenauigkeit der hier besonders stark ins Gewicht fallenden Strahlungskorrektion zu erklären ist.

6. Diskussion früherer Messungsergebnisse[1]).

Zu interessanten Folgerungen führt nun die Frage, aus welchem Grunde die bisherigen von zahlreichen Forschern angestellten Messungen der spezifischen Wärme, speziell der Gase N_2 und O_2 oberhalb Zimmertemperatur stark unter sich divergieren und (abgesehen von dem Befund HENRYS) durchweg von den theoretischen Werten abweichen (Fig. 8).

Bei den mittels der REGNAULTschen Strömungsmethode, insbesondere von der physikalisch-technischen Reichsanstalt erhaltenen Daten bleibt wohl nur als Erklärung das Vorhandensein eines systematischen Versuchsfehlers übrig, was im Hinblick auf die bei hohen

[1]) Vgl. hierzu die Notiz in den Naturw. **20**, 85 bis 86. 1932, Heft 5. Kurz nach Erscheinen derselben erschien eine Mitteilung von HENRY (Nature **129**, 200. 1932), in welcher die gleiche Auffassung vertreten wird.

Temperaturen rasch wachsenden experimentellen Schwierigkeiten (Zunahme der Wärmeleitfähigkeit, Sinken der Dichte usw.) verständlich erscheint[1]).

Anders dürften die Verhältnisse bei den aus Schallgeschwindigkeitsmessungen für die Molwärme gewonnenen Ergebnisse liegen. Auch hier wurden speziell bei Luft bei hohen Temperaturen durchweg zum Teil erheblich niedrigere c_p-Werte bzw. höhere K-Werte gefunden, als sie die theoretische Berechnung fordert. Beachtenswert ist nun vor allem, dass die c_p-Werte um so kleiner sind, je grösser die Frequenz der bei den Versuchen benutzten Schallwellen war. Es liegt

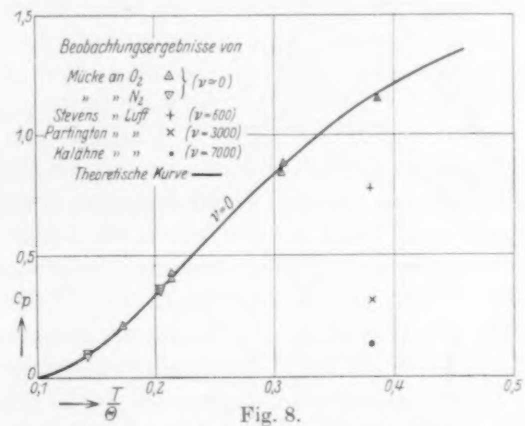


Fig. 8.
Schwingungswärme $[c_s]$ der Luft $[\Theta = 3100]$, des N_2 $[\Theta = 3370]$ und O_2 $[\Theta = 2250]$.

nahe, diese Frequenzabhängigkeit dadurch zu erklären, dass die Schwingungsenergie bei einer adiabatischen Erwärmung des Gases innerhalb der Schwingungsperiode von hörbaren einzelnen Schallschwingungen (600 bis 7000 Hertz) nur unvollkommen angenommen wird; die Unterschreitung des normalen Wertes der Molwärme muss dann offenbar in der Tat um so grösser sein, je höher die bei der Messung benutzten Schallfrequenzen sind.

Eine analoge, offenbar ebenfalls durch einen mangelhaften Ausgleich der Schwingungsenergie bedingte Schalldispersion wurde bereits

[1]) Mit Nachdruck weisen insbesondere Nernst und Wohl (Z. techn. Phys. **10**, 608. 1929) darauf hin, dass die fraglichen Messungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt offenbar durch einen systematischen Versuchsfehler von 2 bis 3% entstellt sein müssen. Diese Auffassung kann durch die Gegenargumente Hennings (Z. techn. Phys. **11**, 191. 1930) nicht überzeugend widerlegt werden.

kürzlich von KNESER[1]) bei CO_2 bei Zimmertemperatur im Gebiete der sogenannten Ultraschallwellen (10^3 bis 10^6 Hertz) beobachtet. Aus KNESERS Versuchen ergaben sich jedoch weit kürzere Anregungszeiten für CO_2 als sie in unserem Falle bei O_2 und N_2 auftraten. Dieser Befund ist indessen durchaus einleuchtend, wenn man beachtet, dass bei CO_2 nur die zweidimensionale Schwingung, bei der das C-Atom senkrecht zur Molekelachse schwingt und deren H-Wert 970° beträgt, in Frage kommt, wo die Wahrscheinlichkeit für einen „günstigen“ (energieübertragenden) Stoss allein schon aus geometrischen Gründen viel grösser sein muss als bei einer linearen Schwingung[2]).

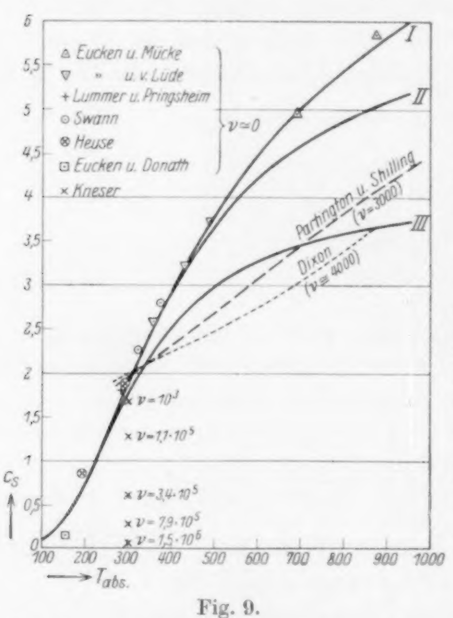


Fig. 9.
Schwingungswärme [c_s] der Kohlensäure.

Übrigens lässt sich zeigen, dass nicht nur beim O_2 und N_2, sondern auch in einigen anderen Fällen die Anregungszeiten linearer intramolekularer Oszillationen von der Grössenordnung der Schwingungsdauer hörbarer Schallschwingungen sind. Z. B. beträgt beim Chlor bei 16° C die normale Schwingungswärme $c_s \simeq 1{\cdot}06$ cal[3]), während Schallgeschwindigkeitsmessungen unter Verwendung korrekter B-Werte für die Abweichungen von dem idealen Gaszustand bei einer Frequenz von $2{\cdot}1 \cdot 10^3$ Hertz $c_s \simeq 0{\cdot}96$ cal[4]) bei einer solchen von $3{\cdot}0 \cdot 10^3$ Hertz $c_s = 0{\cdot}86$ cal[5]) liefern.

Auffallender noch tritt der geschilderte Effekt bei der Kohlensäure ein im Gebiete hoher Temperaturen, wo die beiden linearen

---

[1]) Ann. Physik **11**, 777. 1931. [2]) Vgl. hierzu O. OLDENBERG (Physic. Rev. **37**, 199. 1931), der darauf hinwies, dass eine Molekel durch die Translationsenergie der Nachbarmolekeln sehr viel leichter zu einer Rotation, mit der die oben genannte zweidimensionale Schwingung nahe verwandt ist, angeregt wird, als zu einer intramolekularen linearen Schwingung. [3]) EUCKEN und HOFFMANN, loc. cit. [4]) J. R. PARTINGTON, Physikal. Z. **15**, 601, 775. 1914; Z. physikal. Ch. (B) **7**, 319. 1930. [5]) KEUTEL, Diss. Berlin 1910.

Oszillationen allmählich aktiv werden: Auf Fig. 9 findet sich der Temperaturverlauf der Schwingungswärme dieses Gases wiedergegeben, und zwar gilt Kurve *I* für den Fall, dass sämtliche drei Frequenzen entsprechend der PLANCK-EINSTEINschen Formel angeregt sind, Kurve *III* für den Fall, dass nur die zweidimensionale Schwingung, Kurve *II*, dass ausser letzterer auch die langwellige (symmetrische), lineare Oszillation sich an der Wärmebewegung beteiligt. Man erkennt, dass die Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen im allgemeinen in der Nähe der Kurve *II* liegen, und dass erst oberhalb 700° abs. eine Annäherung an die Kurve *II* stattfindet, woraus sich ergibt, dass auch hier bei Verwendnng hörbarer Schallwellen der linearen Oszillation noch nicht oder nur in geringem Umfange den adiabatischen Temperaturänderungen zu folgen vermögen[1]).

Zusammenfassung.

Eine Erweiterung der LUMMER-PRINGSHEIMschen Methode durch Anwendung von erhöhtem Druck erlaubt, mit ihr auch bei Verwendung kleiner Messgefässe von etwa 1 Liter Inhalt Messungen bis zu einer Temperatur von mindestens 600° C anzustellen.

Eine Apparatur wird geschildert, mit der die wahre Molwärme des Sauerstoffs, Stickstoffs, Wasserstoffs und der Kohlensäure zwischen 100° und 600° C gemessen wurden. Durch Anwendung eines Relativmessverfahrens mit Argon und Helium werden systematische Fehler weitgehend ausgeschaltet und eine verhältnismässig hohe Messgenauigkeit erreicht, die auf etwa 0·3 % einzuschätzen ist.

Die Ergebnisse stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den Angaben der PLANCK-EINSTEINschen Formel (unter Verwendung bandenspektroskopischer Θ-Werte) überein (vgl. Tabelle 2). Die Ursachen, warum frühere Untersuchungen zu einem abweichenden Ergebnis führten, werden diskutiert; es wird gezeigt, dass Schall-

[1]) Einer Aufklärung bedarf noch die von A. EUCKEN und K. v. LÜDE bei O_2 gefundene Unterschreitung der theoretischen c_p-Werte, die von uns in der vorliegenden Arbeit (vgl. Tabelle 2) nicht reproduziert werden konnte. Indessen ist zu beachten, dass EUCKEN und v. LÜDE bei Atmosphärendruck arbeiteten, während die hier mitgeteilten Ergebnisse bei erhöhtem Druck gewonnen wurden. Da nun die Einstelldauer der Schwingungswärme umgekehrt proportional der Zahl der Zusammenstösse und damit auch umgekehrt proportional dem Druck sein muss, ist es nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht allzu wahrscheinlich, dass sich auch bei den EUCKEN-LÜDEschen Messungen die Schwingungswärme noch nicht vollständig eingestellt hat.

geschwindigkeitsmessungen, namentlich bei N_2 und O_2, deshalb zu kleine c_p-Werte liefern, weil bei dieser Methode die Zeiten zur vollständigen Energieaufnahme der oszillatorischen Freiheitsgrade zu gering sind.

Sieht man von dem letztgenannten Effekt, der noch weiterer Untersuchungen bedarf, ab, so ist durch die vorliegende Arbeit die vor allem auch technisch wichtige Aufgabe, zu einer möglichst genauen Kenntnis der spezifischen Wärme der Gase zu gelangen, zu einem gewissen Abschluss gebracht worden. Nachdem nämlich gezeigt worden ist, dass nun kein Fall mehr existiert, in welchem die Schwingungswärme der Gase nicht durch die PLANCK-EINSTEINsche Formel dargestellt werden kann, ist es in Zukunft möglich, auf weitere experimentelle Bestimmungen der Molwärme der Gase bei hohen Temperaturen ganz zu verzichten (soweit es sich nicht um das Gebiet hoher Drucke oder relativ kompliziert gebauten Molekeln handelt), und statt dessen die mit Hilfe leicht zugänglicher optischer Daten theoretisch zu berechnenden Werte zu benutzen[1]).

Es wäre erfreulich, wenn diese Erkenntnis auch in die technische Literatur bald Eingang fände.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Gewährung eines Forschungsstipendiums, sowie für die Bereitstellung der für diese Arbeit erforderlichen apparativen Hilfsmittel zu grösstem Dank verpflichtet.

[1]) Eine tabellarische Zusammenstellung der so zu ermittelnden spezifischen Wärme der wichtigsten Gase bei hohen Temperaturen findet sich bereits in dem S. 185 zitierten Artikel von NERNST und WOHL.

Strukturbestimmung an einigen aromatischen Disulfiden und Diseleniden $R-S(Se)-S(Se)-R$ ($R=C_6H_5$, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5CO).

Von

L. Egartner, F. Halla und R. Schacherl.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 32.)

Es wird untersucht, ob die Belastung der beiden Partneratome einer symmetrischen Einfachbindung mit Substituenten zunehmender Schwere mit einer Vergrösserung des Atomabstands (im festen Zustand) verknüpft ist.

Es ist bekannt, dass die mehrfach gebundenen C-Atome einer ungesättigten Bindung näher zusammenrücken, als die einer gesättigten[1]). Andererseits findet man bei gewissen Klassen von Verbindungen ein ganz verschiedenes Verhalten einer Bindung je nach den Substituenten, die an den Partneratomen dieser Bindung sitzen. Insbesondere die $S-S$-Bindung in symmetrischen organischen Disulfiden liefert hierfür einen Beleg. Um gleich zwei Extreme anzuführen: Im Dibenzyldisulfid $(C_6H_5CH_2)_2S_2$ ist diese Bindung sehr fest, im Dithioharnstoff

$$\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>C-S-S-C<\!\!\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}$$

dagegen ist sie ausserordentlich gelockert und wird durch mildeste Mittel gespalten, z. B. durch OH'-Ionen, so dass diese Verbindung nur als Nitrat beständig ist. Es liegt nahe anzunehmen, dass sowohl im Falle der homöopolaren $C-C$- als auch der $S-S$-Bindung die gemeinsame Ursache des beobachteten Verhaltens in der grösseren Elektronendichte liegt, die durch die schwereren Substituenten um die Partneratome der Bindung erzeugt wird; quantenmechanisch müsste man von einer zunehmenden Verstimmung der homöopolaren

[1]) W. Madelung, Z. Elektrochem. **37**, 210. 1931.

Tabelle 1. **Darstellung der Versuchsergebnisse.**

Substanz	Diphenyldisulfid	Diphenyldiselenid	Dibenzyldisulfid	Dibenzyldiselenid	Dibenzoyldisulfid
Formel	$(C_6H_5S)_2$	$(C_6H_5Se)_2$	$(C_6H_5CH_2S)_2$	$(C_6H_5CH_2Se)_2$	$(C_6H_5COS)_2$
Molgewicht	218·2	312·3	246·2	340·5	274·2
Dichte ϱ_4^{25} n. d. Schwebemethode	1·293	1·782	1·302 ± 0·003	1·670 ± 0·002	1·405
Kristallsystem	rhombisch	rhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Achsenverhältnis $a:b:c$ kristallographisch	2·920 : 1 : 0·684	—	—	—	1·053 : 1 : 0·770 (ungenau)
dsgl. röntgenographisch	2·870 : 1 : 0·686	2·873 : 1 : 0·684	1·635 : 1 : 1·372	1·665 : 1 : 1·420	1·022 : 1 : 0·753
β	90°	90°	99° 30′ ± 20′	99° 30′ ± 20′	107° 40′ ± 7′
a in Å	23·5 ± 0·1	23·70 ± 0·15	13·46 ± 0·14	13·50 ± 0·15	12·26 ± 0·02
b „ „	8·21	8·25₅ ± 0·00₅	8·23 ± 0·01	8·17 ± 0·01	12·00 ± 0·02
c „ „	5·63 ± 0·03	5·64₅ ± 0·00₅	11·29 ± 0·03	11·57 ± 0·03	9·04 ± 0·02
Volum des Elementarkörpers in Å³	1085	1103	1220	1260	1270
Inhalt des EK in Molekülen	3·91 ∼ 4	3·84 ∼ 4	3·97 ∼ 4	3·88 ∼ 4	3·94 ∼ 4
Flächenstatistik; es fehlen in ungeraden Ordnungen	— nur (1 0 0), (0 1 0), (0 0 1)		1. Alle $(h\,k\,l)$ für $h+k=u$ 2. Alle $(h\,0\,l)$ 3. Pyramiden $(u\,u\,u)$, $(u\,u\,g)$, $(g\,g\,u)$ in ungeraden Ordnungen vorhanden		1. Alle $(h\,0\,l)$, wenn $l=u$ 2. $(0\,k\,0)$ —
Translationsgitter	einfach		einseitig flächenzentriert		einfach
Raumgruppe	V^4		C_s^4, C_{2h}^6		C_{2h}^5
Piezoelektrischer Effekt	negativ		negativ		negativ

Bindung durch diese Substituenten sprechen. Wie des öfteren, führen hier die rein elektrostatische und die quantenmechanische Auffassung zum gleichen Ergebnis.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Auffassung wäre gegeben, wenn z. B. die Verbindungen des im Titel genannten Typus beim Übergang von $R = C_6H_5$ auf $R = C_6H_5CH_2$ einen abnehmenden Abstand $S-S$ zeigten. Hierzu ist für die festen Verbindungen die Kenntnis der Parameter der S-Punktlagen erforderlich, die wir in Anlehnung an ein von W. Hofmann[1]) eingeführtes Prinzip durch gleichzeitige Untersuchung der isomorphen Se-Verbindungen röntgenographisch zu ermitteln trachteten. Die Grundlagen dieses Verfahrens sind am angeführten Orte für die Diphenylverbindungen als Beispiel eingehender besprochen[2]).

Die durch die kristallographische und röntgenographische Untersuchung mittels Laue-, Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen erhaltenen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Einzelheiten werden anschliessend diskutiert. Für die kristalloptische Untersuchung sind wir Herrn Doz. A. Marchet, Wien, zu bestem Dank verpflichtet.

Kristallographisches.

Die Daten der Tabelle 1 zeigen, dass die Isomorphie zwischen den entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen eine sehr weitgehende ist. Aus der Gegenüberstellung der kristallgoniometrisch vermessenen und der aus dem so gefundenen Achsenverhältnis rückberechneten Werte der Flächenwinkel in der nachstehenden Tabelle 2 ist dies weniger ersichtlich, da einerseits das Goniometer fehlerhaft war, andererseits die meisten Flächen, ausgenommen beim Diphenyldisulfid und bei der Benzoylverbindung, mit Signal keine sichtbaren Reflexe gaben. Zur Bestimmung der Achsenwinkel konnten ausser den Weissenberg-Aufnahmen um [0 1 0]-Äquator, aus denen sie direkt ablesbar sind, auch Laue-Aufnahmen nach (0 1 0) und — bei rechnerischer Auswertung — nach (1 0 0) herangezogen werden. Als c-Achse wurde bei den nadelig ausgebildeten Kristallen die Nadelachse gewählt.

---

[1]) W. Hofmann, Z. Krist. 78, 279. 1931. [2]) F. Halla, Z. Krist. 82, 316. 1932.

Tabelle 2. **Berechnete und gefundene Flächenwinkel der untersuchten Substanzen.**

Substanz	Flächenwinkel	ber.	gef.	Substanz	gef.
$(C_6H_5S)_2$	(2 0 1) : (1 0 0)	(64° 54′)	(64° 54′)	$(C_6H_5Se)_2$	
	(2 0 1) : (0 0 1)	(25° 6′)	(25° 6′)		
	(2 1 0) : (1 0 0)	55° 36′	55° 36′ ± 18′		54° 30′ ± 30′
	(1 1 0) : (1 0 0)	71° 6′	71° 17′ ± 15′		69° 55′ ± 30′
	(6 1 0) : (1 0 0)	43° 50′	43° 50′		
	(1 1 1) : (1 0 0)	79° 3′	78° 30′ ± 11′		
	(2 1 1) : (0 0 1)	40° 48′	40° 14′		
	(2 1 1) : (1 0 0)	69° 13′	68° 35′		
$(C_6H_5CH_2S)_2$	(1 0 0) : (1 1 0)	(59° 21′)	(60° ± 30′)	$(C_6H_5CH_2Se)_2$	59°
$(C_6H_5COS)_2$	($\bar{1}$ 1 1) : (1 0 0)	70° 11′	69° 50′		
	($\bar{1}$ 1 1) : (0 1 0)	54° 54′	55° 34′		
	($\bar{1}$ 1 1) : (0 0 1)	53° 2′	52° 28′		
	(1 0 2) : (0 0 1)	21° 32′	20° 51′		
	(1 $\bar{1}$ 1) : (1 1 1)	55° 16′	55° 16′		

Diphenyldisulfid. Farblose Nadeln oder Prismen mit rechteckigem Querschnitt. (1 0 0) gut ausgebildet.

Diphenyldiselenid. Feine, gelbe Nädelchen. (1 0 0) und {1 1 0} rudimentär entwickelt.

Dibenzylverbindungen. Linealförmige, dünne, durchsichtige Plättchen nach (1 0 0), Längsausdehnung nach [0 0 1]. Beim (gelben) Selenid unter Umständen auch Zwillinge, kenntlich durch keilförmige Vertiefungen in (1 0 0), mit (1 0 0) als Zwillingsebene, wie aus Weissenberg-Aufnahmen abzuleiten ist. Wegen des Fehlens geeigneter Flächen musste die Goniometrierung durch Laue- und Weissenberg-Aufnahmen erfolgen. Laue-Aufnahmen ⊥ (1 0 0) zeigten eine Symmetrieebene durch [0 0 1] als einziges Symmetrieelement. Weissenberg-Aufnahmen um den [0 0 1]-Äquator besitzen pseudohexagonale Symmetrie. Fig. 1 zeigt die Umzeichnung einer solchen Aufnahme beim Selenid.

Dibenzoyldisulfid. Farblose, glänzende Kristallpolyeder. Das entsprechende Selenid ist nicht zu erhalten.

Kristalloptisch wurden nur die Benzylverbindungen untersucht. Beide zeigen $\perp \gamma$ ein dissymmetrisches Interferenzbild. Die Achsenebene und α sind ⊥ zur Längsrichtung (zu den Spaltrissen). Beim Sulfid ist $2V$ gross, die Auslöschung gerade, es ist optisch positiv, das Selenid dagegen ist optisch negativ. γ bildet hier möglicherweise die stumpfe Mittellinie.

Die Raumgruppendiskussion.

Die Diphenylverbindungen. In der Raumgruppe V^4 müssen die vier den Elementarkörper konstituierenden Moleküle die Eigensymmetrie C_1 besitzen. Das bedeutet aber auch Ungleichwertigkeit der S- bzw. Se-Atome innerhalb eines einzelnen Moleküls und wider-

spricht der durch die chemische Strukturformel nahegelegten Molekelsymmetrie. Aller röntgenographischen Erfahrung nach hätte man von vornherein zumindest ein Symmetriezentrum als Element der Molekelsymmetrie erwartet. Das Fehlen eines piezoelektrischen Effektes weist darauf hin, dass die Abweichungen von einer zentrosymmetrischen Struktur nicht allzugross sein können, so dass als ursprünglicher Bautypus jene Raumgruppen in Betracht kämen, die aus V^4 durch Hinzufügung von vier Symmetriezentren entstehen; es sind dies V_h^{15} und V_h^{16}, die sich voneinander nur durch die Art der Zusammengehörigkeit dieser Symmetriezentren unterscheiden. Für eine solche Prognose bietet nun eine bemerkenswerte Bestätigung die Tatsache, dass die erwähnte Methode der Parameterbestimmung als eine die beobachteten gemeinsamen Auslöschungen befriedigende Lösung (loc. cit.)

$$x = \frac{u}{40}, \quad x' = -\frac{u}{40}; \quad y = \frac{u_1}{8}, \quad y' = -\frac{u_1}{8}; \quad z = z' = 0$$

ergab, in Bestätigung der ursprünglichen Vermutung einer Zentrosymmetrie, indem das Tripel $x'y'z'$ die Inversion von xyz an 0 0 0 darstellt. Das durch die $S(Se)$-Atome für sich allein gebildete Gitter gehört demnach der durch Hinzufügung der Symmetriezentren 0 0 0, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$ usw. zu V^4 entstehenden Raumgruppe V_h^{15} an und ist von höherer Symmetrie als das des Gesamtkristalls. Der Abstand zweier durch ein Symmetriezentrum zusammenhängenden Atome wird durch dieses halbiert; die Distanz: Punktlage xyz-Symmetriezentrum 0 0 0 gibt den Atomradius

$$r = \sqrt{(xa)^2 + (yb)^2 + (zc)^2}.$$

Mit den Mittelwerten $a = 23{\cdot}6$ und $b = 8{\cdot}23$ Å und, indem wir $u = u_1 = 1$ setzen, erhalten wir

$$r = 1{\cdot}19 \pm 0{\cdot}02 \text{ Å}.$$

Eine andere Wahl für u und u_1 hätte zu unmöglichen Werten für r geführt. Gegenüber den anderweitig ermittelten Atomradien für S und Se[1]) $r = 1{\cdot}04$ bzw. $1{\cdot}13$, die nach unseren Erfahrungen angenähert auch für die Gitter der reinen Elemente selbst gelten[2]), bedeutet dies eine Vergrösserung des S—S- bzw. Se—Se-Abstands um 15 bzw. 5%, in Übereinstimmung mit unserer Annahme, dass die Einführung von Substituenten die Atomdistanz vergrössere.

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze **7**, 21 f. 1926.
[2]) F. Halla und F. X. Bosch, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 149. 1930.

Das Fehlen eines Symmetriezentrums bei den in den Kristall eingebauten Diphenylverbindungen ist — nachdem gewellte Ringe mit diesem Symmetrieelement verträglich sind — nur durch eine Neigung der beiden Ringebenen gegeneinander zu erklären, also durch Abweichung vom uniplanaren Bau. Diese kann entweder in einer Verdrehung der Ringebenen gegeneinander um die Valenzrichtung $S(Se)-S(Se)$ oder in einer symmetrischen Neigung der Ebenen gegen die Normalebene auf die genannte Richtung bestehen. Die in letzterem Falle anzunehmende Spiegelbildsymmetrie der Molekel kommt in der Gittersymmetrie jedenfalls nicht zum Ausdruck. Dass der Piezoeffekt auf eine solche (leichte) Deformation nicht anspricht, ist bei seiner geringen Empfindlichkeit weiter nicht verwunderlich[1]). In bemerkenswerter Übereinstimmung steht unser Befund mit der Tatsache, dass der Diphenylverbindung (in Lösung) ein merkliches Dipolmoment zukommt[2]), so dass also hier bereits die Abweichung vom zentrosymmetrischen Bau vorhanden ist.

Unabhängig von der eben durchgeführten Berechnung der Atomradien, aus der blossen weitgehenden Isomorphie der Diphenylverbindungen, folgt, dass die Belastung des S-Atoms mit einem Substituenten den Radius weit mehr vergrössert als beim Se-Atom. Dies kann nicht wundernehmen, da aus anderweitigen atomphysikalischen Erfahrungen hervorgeht, dass Atome mit höherer Ordnungszahl infolge der grösseren Kernladung eine dichtere, weniger variable Elektronenhülle besitzen, als solche mit niedrigerer Ordnungszahl.

Gegen die von uns angegebene relativ niedrige Fehlergrenze der Atomabstandsbestimmung spricht ein Umstand: Eine Reihe von Interferenzen, wie (0 2 0), (0 2 3) usw., für welche der Beitrag des $S(Se)$-Gitters zur Streuamplitude verschwinden müsste, tritt mit so starker Intensität auf, dass dies nicht gut von den Beiträgen der C- (und H-)Atome allein herrühren kann. Dies wäre dadurch erklärlich, dass wir eben Interferenzen als vollständig ausgelöscht angesehen haben, bei denen dieses nur durch die Absorptions- bzw. Extinktionsverhältnisse vorgetäuscht ist. Diesem Rechnung tragend, wäre die Fehlergrenze etwas höher, etwa mit 6 bis 8 % zu bewerten, was jedoch das Wesentliche der Ergebnisse unangetastet lässt.

---

[1]) Er ist negativ bei dem in C_{2v} oder in V kristallisierenden Tetrachlorketonnaphthalin, dessen Molekel der chemischen Formel nach überhaupt kein Symmetriezentrum besitzen kann (vgl. E. Hertel, Z. Elektrochem. **37**, 536, 538. 1931).
[2]) E. Bergmann und M. Tschudnowsky, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 112, 114. 1932.

Die Dibenzylverbindungen. Hier besteht mangels einer hinreichenden Anzahl gemeinsamer Auslöschungen (6 0 2, 8 0 4, eventuell 0 0 8) keine Möglichkeit für eine Parameterbestimmung im angegebenen Sinne. Auch die Heranziehung der quasihexagonalen Symmetrie der Netzebene ($h\,k\,0$) des reziproken Gitters, welche die graphische Übertragung einer WEISSENBERG-Aufnahme um [0 0 1]-Äquator erkennen lässt (Fig. 1), ist hier nicht zu verwerten, da der Intensitäts-

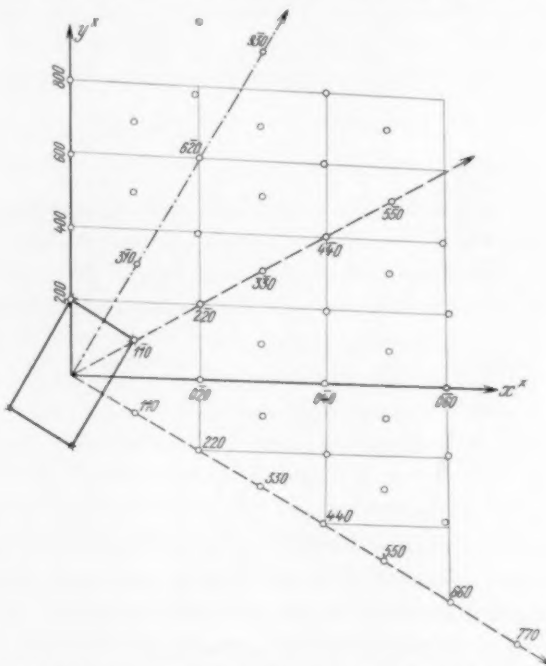


Fig. 1. Netzebene ($h\,k\,0$) des reziproken Gitters von Dibenzyldiselenid. WEISSENBERG-Aufnahme um [0 0 1]-Äquator. (Das ausgezogene Rechteck bedeutet den Querschnitt des reziproken pseudoorthohexagonalen Elementarprismas.)

abfall der verschiedenen Ordnungen von Flächen, die hinsichtlich der pseudohexagonalen Hauptachse [0 0 1] gleichwertig sein müssten, keine genügende Übereinstimmung zeigt. Man wird diese Pseudosymmetrie als eine durch die zufälligen Abmessungen des Elementarkörpers bedingte um so mehr ansehen müssen, als sich keine pseudohexagonalen Nebenachsen finden lassen.

Dibenzoyldisulfid. Das entsprechende Diselenid ist nicht existenzfähig. In der Raumgruppe C_{2h}^5, die dieser Verbindung zu-

kommt, ist die allgemeine Punktlage vierzählig. Jeder der vier Molekeln des Elementarkörpers kommt sonach die Eigensymmetrie C_1 zu. Auch hier fehlt also die Zentrosymmetrie, die zu erwarten wäre. Die Untergruppe C_i von C_{2h}^5 verbindet je zwei inverse Molekeln zu einem bimolekularen Razemat.

Diskussion der Abmessungen der Elementarkörper.

Um einen Anhaltspunkt für die Verteilung der Molekeln bzw. über die Lage der Ringe zu gewinnen, vergleichen wir die gefundenen Kantenlängen mit denen des Diphenyls bzw. des Dibenzyls, die schon bekannt sind[1]).

Diphenyl	Diphenyldisulfid bzw. -diselenid (im Mittel)
$a = 8{\cdot}22$ Å	$b = 8{\cdot}23$
$b = 5{\cdot}69$	$c = 5{\cdot}63$
$c = 9{\cdot}50$	$a = 2 \cdot 11{\cdot}80$
$\beta = 94^\circ\ 48'$	90°
$n = 2$	4

Dibenzyl	Dibenzyldisulfid bzw. -diselenid (im Mittel)
$a = 12{\cdot}82$	$13{\cdot}48$
$b = 6{\cdot}18$	$c = 2 \cdot 5{\cdot}71$
$c = 7{\cdot}74$	$b = 8{\cdot}20$
$\beta = 116$	$99^\circ\ 30'$
$n = 2$	4

Bei den Phenylverbindungen tritt die Verwandtschaft mit dem Diphenyl in den Abmessungen des Elementarkörpers klar in Erscheinung. Hengstenberg und Mark (loc. cit.) schliessen im Zusammenhang mit ihren Ergebnissen bei Phenantren und Fluoren, dass $a = 8{\cdot}22$ den Abstand translatorisch identischer Ringebenen misst, dass die b-Achse ein Mass für die Molekelbreite, die c-Achse ein solches für die Molekellänge darstellt. Für unsere Diphenylverbindungen dürfte wohl, nach der sehr weitgehenden Übereinstimmung zu schliessen, gleiches gelten. Der Unterschied besteht darin, dass unsere a-Achse mehr als doppelt so gross ist als die entsprechende c-Achse des Diphenyls. Man muss also annehmen, dass die gegenüber dem Elementarkörper des Diphenyls neu hinzutretenden zwei weiteren Molekeln der Diphenylverbindungen sich ebenfalls ihrer Längsrichtung nach anschliessen. Die Vergrösserung der beiläufigen Molekellänge von 9·5 Å

[1]) J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Krist. **70**, 285. 1929.

beim Diphenyl auf 11·8 bei den Derivaten lässt sich zwanglos durch die Vergrösserung der Molekellänge zufolge der eingeschobenen $S(Se)-S(Se)$-Gruppen deuten. Auf diese Verlängerung müsste nach unserer Parameterbestimmung in der a-Richtung die Komponente $\frac{a}{20} = 1·18$ entfallen, was die Differenz 11·8—9·5 nicht vollständig deckt. Die einfachste Erklärung hierfür ist die, dass beim Diphenyl die Längsausdehnung der Molekel nicht streng mit der a-Richtung zusammenfällt, sondern mit dieser einen Winkel einschliesst, während sie sich bei den Derivaten mehr der a-Achse anschliesst bzw., dass die Ringebenen in der Molekel stärker oder schwächer gewickelt sind. In die Richtung der b-Achse würde den Parametern zufolge eine Komponente $\frac{2}{8} b = 2·06$ Å fallen, ohne dass sich jedoch die Länge der b-Kante gegenüber dem Diphenyl geändert hätte. Einen Widerspruch gegen die Annahme, dass die b-Achse die Entfernung translatorisch identischer Ringebenen misst, beinhaltet dies nicht, wenn man auch annehmen muss, dass die beiden Ringe eines und desselben Moleküls dann nicht mehr in der gleichen Ebene liegen können.

Bei den Dibenzylverbindungen sind die Verhältnisse nicht so übersichtlich, da sich alle Kantenlängen geändert haben. Immerhin dürfte hier die a-Achse wieder der Längsausdehnung des Moleküls entsprechen, die c-Achse beim Dibenzyl (b-Achse der Derivate) der Molekelbreite, während die b-Achse (beim Dibenzyl) dem Abstand der Ringebenen zuzuordnen ist. Die Spaltebene (1 0 0) würde demnach zwischen den Endpunkten benachbarter Molekeln hindurchgehen. Die gegenüber der Zelle des Dibenzyls neu hinzutretenden zwei weiteren Molekeln der Derivate fügen sich in der Richtung der Molekelbreite an. Es ist bemerkenswert, dass diese mit etwa 5·7 Å recht gut mit der bei Diphenyl und den entsprechenden Verbindungen gefundenen übereinstimmt.

Zusammenfassung.

1. Die kristallographischen Daten, Dichten, Kantenlängen der Grundzelle, Raumgruppe und Piezoeffekt bei den Disulfiden und Diseleniden des Phenyls und Benzyls und beim Dibenzoyldisulfid werden untersucht.

2. Bei den Dibenzylverbindungen werden die Parameter der S- bzw. Se-Atome und daraus deren Abstände zu rund 1·19 Å, also grösser als in den Gittern der Elemente ermittelt.

3. Dies wird als Wirkung der Substituenten gedeutet.

4. Die Abmessungen der Elementarkörper dieser Verbindungen werden im Hinblick auf die Lagerung der Molekeln in ihnen sowie der Ringebenen in letzteren diskutiert.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. E. ABEL für sein wohlwollendes Interesse, sowie Herrn Dozenten A. MARCHET für die bereitwillige Durchführung der kristalloptischen Untersuchungen zu danken. Frau Dr. ADLER-KAPELLER sind wir für die Überlassung einiger Präparate zu Dank verpflichtet.

Wien, im Mai 1932.

Die Konstitution der aus Schwefel und Sauerstoff gebauten Verbindungen und Radikale.

Von

Gunnar Hägg.

(Eingegangen am 26. 5. 32.)

Es wird eine Zusammenstellung der in der letzten Zeit, hauptsächlich mittels physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden, gewonnenen Erfahrungen über die Konstitution der Schwefel-Sauerstoffverbindungen gegeben. Hierbei wird versucht, diese Erfahrungen in der Form geeigneter Konstitutionsformeln zu veranschaulichen.

Vorliegender Aufsatz ist entstanden anlässlich einer röntgenkristallographischen Untersuchung von Alkalidithionaten zur Bestimmung der Konfiguration des Dithionatradikals. Der Verfasser wünschte in demselben Zusammenhang zu untersuchen, inwiefern man den Bau der übrigen Schwefel-Sauerstoffverbindungen voraussagen konnte. Es war dabei wichtig, soweit möglich, von den einfacheren, schon mittels physikalischer Methoden bestimmten Strukturen auszugehen, und dann die komplizierteren unter Diskussion der einfachsten Reaktionen daraus abzuleiten. Dabei war eine Formelsymbolik wünschenswert, die, soweit möglich, der jetzigen Auffassung der chemischen Bindung entspräche. Im folgenden wird darum diese Frage zuerst besprochen, worauf einige Probleme von allgemeiner Bedeutung diskutiert werden. Zuletzt werden die verschiedenen Strukturen besprochen.

Chemische Bindung und Strukturformeln.

Für die typisch unpolare Bindung, sowie für die mehr oder weniger deutlichen Übergänge zwischen polarer und unpolarer Bindung, ist die seit 1927 zum grossen Teil durch Heitler und London ausgebildete Vorstellung der unpolaren Bindung als quantenmechanische Resonanz der eingehenden Atome von allergrösster Bedeutung. Nach dem Paulischen Prinzip kann es ja in einem Atom nur zwei Elektronen geben, die hinsichtlich der Umlaufsbewegung übereinstimmen, d. h. gleiche Haupt- und Nebenquantenzahl sowie die gleiche magnetische Quantenzahl besitzen. Solche übereinstimmenden Elektronen unterscheiden sich voneinander nur durch verschiedene Spin-

Quantenzahl, d. h. durch entgegengesetzte Spinrichtung. Zwei derartig übereinstimmende Elektronen werden wie bekannt als ein Elektronenpaar oder eine Zweiergruppe zusammengefasst, und nach HEITLER und LONDON kann man die unpolare Bindung als eine Paarung zweier miteinander übereinstimmender Elektronen ansehen, die als unpaarige Elektronen verschiedenen Atomen angehören. Die unpolare Bindung zwischen zwei Atomen wird also durch ein gemeinsames Paar (oder mehrere Paare) übereinstimmender Elektronen vermittelt.

Es ist erstaunlich, wieweit die obengenannte Auffassung der unpolaren Bindung in zutreffenden Teilen mit den schon 1916 von G. N. LEWIS zum grossen Teil auf intuitivem Weg aufgestellten Theorien der chemischen Bindung übereinstimmt. Auch die von LEWIS benutzte Formelsymbolik erweist sich noch als sehr verwendbar, wenn die Bindungsverhältnisse schematisch in Druck veranschaulicht werden sollen.

Wenn es gilt, den Bau komplizierter Verbindungen quantenmechanisch genau zu behandeln, stösst man auf grosse Schwierigkeiten, die in den meisten Fällen mit unseren jetzigen Kenntnissen nicht überwindbar sind. Hält man am Vorhandensein von Elektronenpaarbindungen fest, so erhält man jedoch mit Hilfe chemischer und physikalischer Erfahrungen oft Konfigurationen, die wahrscheinlich den wirklichen Verhältnissen sehr nahe entsprechen. Im folgenden ist der Verfasser ausschliesslich diesen letzten Weg gegangen und hat die Ergebnisse in Übereinstimmung mit der Symbolik von LEWIS dargestellt[1]). Die wichtigste Voraussetzung, die bei allen Konfigurationen gemacht worden ist, besteht in der Annahme, dass die Sauerstoffionen immer eine Achterkonfiguration besitzen. Bei allen normalen Anionen der Sauerstoffsäuren ist diese Annahme sicher berechtigt, aber es ist zu erwarten, dass sie auch in den weitaus meisten Fällen bei solchen Oxyden, die hier in Frage kommen, zutrifft.

Es scheint angemessen, an diesem Platz eine allgemeine Frage zu behandeln, nämlich die Konstitution einer Säure und die daraus abgeleiteten Salze und Ester.

Als Beispiel werden die Konstitutionen einer zweibasischen Säure H_2XO_3 und deren Salze und Ester diskutiert. Es wird vorausgesetzt, dass

[1]) Siehe z. B. G. N. LEWIS, Valency and the Structure of Atoms and Molecules. New York 1923. Deutsche Übersetzung, Braunschweig 1927.

die Konstitution des negativen Radikals durch die Formel veranschaulicht werden kann. In einer Wasserlösung der Säure gibt es Ionen von dieser Konstitution, ist aber die Säure schwach, so existiert sie auch in mehr oder weniger undissoziierter Form, die wir als Pseudosäure bezeichnen können.

$$\left[\begin{matrix} & :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: & \ddot{X} \\ & :\ddot{O}: \end{matrix}\right]^{-2}$$

Die Pseudosäuren entstehen in diesem Beispiel durch Anlagerung von ein oder zwei Wasserstoffionen an das Anion. Hierbei entstehen Gruppen $HXO_3^{\ 1}$ und H_2XO_3, und in der Säurelösung würden diese also in Gleichgewicht mit dem zweiwertigen Radikal $XO_3^{\ 2}$ stehen. Ihre Konzentration beruht dann auf der Stärke, womit die Wasserstoffatome an das Radikal gebunden sind.

Wie der Wasserstoff bei dieser Anlagerung an das Anion gebunden wird, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Es kann bestimmt angenommen werden, dass in normalen Fällen (bezüglich der Ausnahmen siehe unten!) die Anlagerung an den Sauerstoffionen des Anions stattfindet, aber hierbei scheint es, als ob zwei verschiedene Möglichkeiten auftreten können, die beide diskutiert werden müssen.

Bei der ersten Möglichkeit wird eine rein homöopolare Elektronenpaarbindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff angenommen. Wir wissen, dass Wasserstoff sich unter Vermittlung von nur einem Elektronenpaar mit anderen Atomen verbindet, und das elektronenlose Wasserstoffion würde also manche Gelegenheit haben, sich an die freien Elektronenpaare des Anions anzulagern. Die dadurch entstehenden Gruppen würden in dem genannten Beispiel dann die Konstitutionen

$$\left[\begin{matrix} & & :\ddot{O}: \\ H: & \ddot{O}: & \ddot{X} \\ & & :\ddot{O}: \end{matrix}\right]^{-1} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & & :\ddot{O}: \\ H: & \ddot{O}: & \ddot{X} \\ & & :\ddot{O}: \\ & & H \end{matrix}$$

bekommen. Metallionen lagern sich nie an die Sauerstoffatome eines Anions. Tritt in der Lösung eines Metallsalzes eine Anlagerung von Metallionen am Anion, also eine Komplexbildung, ein, so findet diese Anlagerung, wie es auch später erwähnt wird, nur am Zentralatom statt. Nimmt man die homöopolare $H:O$-Bindung an, so erklärt sich dieser Unterschied zwischen Wasserstoff- und Metallionen dadurch, dass der Wasserstoff schon mit zwei Aussenelektronen Edelgaskonfiguration erreicht, und dass die Wasserstoffionen darum durch Anlagerung an die freien Elektronenpaare des Anions diese Konfiguration

anstreben. Normale Metallionen, die ja selbst Edelgaskonfiguration besitzen, können durch Aufnahme von zwei Elektronen nur eine wenig stabile Konfiguration erreichen und zeigen also im allgemeinen keine Neigung zu einer Anlagerung an das Anion. Nur wenn das Zentralatom des Anions freie Elektronenpaare besitzt, kommt eine Anlagerung auch von Metallionen vor, wie es unten beschrieben wird.

Die Annahme der Elektronenpaarbindung $H:O$ vermag also eine Erklärung für den Unterschied in den physikalischen Eigenschaften von Säuren und Salzen zu geben und es scheint auch, als ob sie die schon längst beachtete Analogie zwischen Säuren und den entsprechenden Estern erklären kann. In einem organischen Radikal erhält nämlich das ungesättigte Endglied analog wie das Wasserstoffion Edelgaskonfiguration (in diesem Fall eine Achtergruppe) durch Anlagerung an einem freien Elektronenpaar. Ein Monomethylester der obengenannten Säure enthält also die Gruppe

$$\left[\begin{array}{ccc} & H & & :\ddot{O}: \\ H: & \ddot{\underset{..}{C}} & :\ddot{\underset{..}{O}}: & \ddot{\underset{..}{X}} \\ & H & & :\underset{..}{O}: \end{array}\right]^{-1}$$

Hiernach besteht zwischen einer Pseudosäure und dem entsprechenden Ester eine sehr grosse Ähnlichkeit, da die Bindung $H:O$ sehr der Bindung $R:O$ gleicht. Als eine Andeutung eines analogen Charakters dieser beiden Bindungen könnte auch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektra von Pseudosäuren und den entsprechenden Estern dienen.

Schon frühzeitig wurde angenommen (Huggins, Latimer und Rodebush), dass ein Wasserstoffatom in gewissen Fällen durch zwei andere Atome gebunden werden kann, wobei das Auftreten von zwei Elektronenpaarbindungen an demselben Wasserstoffatom vorausgesetzt wurde. Pauling[1]) hat aber vor kurzem gezeigt, dass bei einem Wasserstoffatom nur eine Elektronenpaarbindung auftreten kann, und ist der Ansicht, dass in solchen Fällen eine spezielle Art von Ionenbindung zwischen einem Wasserstoffion einerseits und zwei anderen Ionen andererseits vorhanden ist. Er behauptet, dass dieses sogenannte „hydrogen bond" auch in Säuren und sauren Salzen auftreten kann, und es würde also in solchen Fällen eine Ionenbindung

[1]) L. Pauling, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 359. 1928. J. Am. chem. Soc. **53**, 1367. 1931.

zwischen einem Wasserstoffion und zwei Sauerstoffionen des negativen Radikals vorliegen.

Mit der jetzigen Kenntnis der chemischen Bindung scheint es keine andere Möglichkeiten zu geben, um die Natur der Bindung des angelagerten Wasserstoffs zu erklären. Es ist auch schwer, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden. Die Annahme der einfachen Elektronenpaarbindung erklärt, wie oben gezeigt wurde, mehrere Erfahrungstatsachen, aber es gibt auch gewisse andere Verhältnisse, die besser unter der Annahme einer Ionenbindung der eben genannten Art erläutert werden können. Obwohl z. B. die Ähnlichkeiten von Pseudosäuren und Estern durch die Elektronenpaarbindung sehr gut erklärt werden können, scheint es unter derselben Annahme schwierig, die Verschiedenheiten im Verlauf einer Säuredissoziation und einer Esterhydrolyse zu erklären. Wäre die Wasserstoff-Sauerstoffbindung der Bindung $R:O$ analog, so würde man eine grössere Analogie zwischen diesen beiden Erscheinungen erwarten, als es in der Tat der Fall ist.

Im Kristallgitter eines neutralen Metallsalzes bildet das negative Radikal als Ganzes ein Ion im „Radikalionengitter“ und ist an kein spezielles Metallatom gebunden. Ob in den Kristallgittern von schwachen Säuren und deren sauren Salzen die Wasserstoffatome dieselbe Rolle wie die Metallatome der Salze spielen, oder ob sie in näherer Relation zum Anion stehen, wissen wir nicht bestimmt. Röntgenographische Untersuchungen von kristallisierten Sauerstoffsäuren oder ihren sauren Salzen liegen sehr spärlich vor und geben wegen des kleinen Streuvermögens der Wasserstoffatome im allgemeinen keine sicheren Auskünfte über deren Lagen. Eine röntgenkristallographische Untersuchung von West[1]) über KH_2PO_4 ist jedoch in diesem Zusammenhang von grösstem Interesse, weil es hier wirklich scheint, als ob die Wasserstoffatome in näherer Beziehung zu den PO_4-Radikalen stehen als die Kaliumatome.

In allen bisher genannten Beispielen hat die Anlagerung von H oder R stets an den Sauerstoffatomen des Anions stattgefunden. Besitzt das Zentralatom ein freies Elektronenpaar, so kann die Anlagerung jedoch unter Umständen an diesem stattfinden. Hätte das Anion der Säure H_2XO_3 vom Beginn die Struktur $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{X}: \\ :\ddot{O}: \end{array}\right]^{-2}$, so ist

[1]) J. West, Z. Krist. **74**, 306. 1930.

z. B. das Zustandekommen eines Radikals $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{X}}:H \\ :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-1}$ theoretisch denkbar. Man kann z. B. das Anion der Ameisensäure $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ \underset{\cdot\cdot}{\ddot{C}}:H \\ :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-1}$ als ein derartiges Pseudosäureanion des hypothetischen Radikals $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ \underset{\cdot\cdot}{\ddot{C}}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-2}$ betrachten. Ein anderes Beispiel ist das Anion der phosphorigen Säure, das sicher die Konstitution $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}:H \\ :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-2}$ besitzt. Es scheint, als ob ein derartiges freies Elektronenpaar am Zentralatom eine besondere Anziehungskraft auf das Wasserstoffion ausübt, so dass in solchen Fällen sehr stabile Pseudosäuren leicht ausgebildet werden. Von der phosphorigen Säure kennt man z. B. nicht das Anion $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-3}$, sondern dieses addiert sofort ein Wasserstoffion unter Bildung vom obenstehenden Ion, das der phosphorigen Säure ihre charakteristische Zweibasischkeit verleiht. Bei der unterphosphorigen Säure addiert das dreiwertige Anion $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-3}$ zwei Wasserstoffionen unter Bildung von $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ H:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}:H \\ :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-1}$, welches so stabil ist, dass man diese Säure nur als einbasisch kennt.

Wenn das Zentralatom des Anions freie Elektronenpaare enthält, können auch Metallionen am Anion angelagert werden, wodurch Komplexe entstehen. Insbesondere gilt das von den Ionen der Übergangsmetalle, aber es kommt auch vor, dass Ionen von Metallen mit normalem Bau addiert werden können.

Für die geometrische Konfiguration von Molekülen oder Radikalen der Formel XY_2 oder XY_3 hat ZACHARIASEN[1]) eine Regel präzisiert, die sich bei einer Diskussion der Polarisierbarkeit der Ionen, analog wie z. B. HEISENBERG[2]) und HUND[3]) für H_2O, H_2S und NH_3 ausgeführt haben, ergibt. Am kürzesten kann sie so ausgedrückt werden, dass ein leicht polarisierbares Zentralatom (das also noch an den Bindungen unbeteiligte Valenzelektronen besitzt) von den umgebenden Atomen polarisiert wird, mit dem Resultat, dass eine unsymmetrische Konfiguration entsteht. Ist das Zentralatom nicht — oder sehr schwach — polarisierbar, so entsteht eine Konfiguration mit der höchstmöglichen Symmetrie. Im ersteren Fall entsteht bei einer Gruppe XY_2 eine gewinkelte und bei einer Gruppe XY_3 eine trigonal pyramidale Konfiguration. Im zweiten Fall sind diese Gruppen geradlinig bzw. eben.

PAULING[4]) hat die genannten Verhältnisse wellenmechanisch diskutiert und ist dabei zu dem Ergebnis gekommen, dass auch die gemäss ZACHARIASEN ebenen Gruppen XY_3 eine sehr flache pyramidale Konfiguration besitzen, aber dass durch Schwingungen des Zentralatoms in der Richtung der trigonalen Achse, die Pyramide mit hoher Frequenz invertiert wird. Diese flache pyramidale Konfiguration mit einer sich schnell vollziehenden Inversion muss sich aber bei röntgenkristallographischer Untersuchung als komplanar zeigen.

Die Konstitution der Schwefelsauerstoffverbindungen.

SO_2. Die einzig denkbare Konfiguration wird $:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{S}:\ddot{\underset{..}{O}}:$. Die leichte Oxydierbarkeit des Schwefeldioxyds erhält durch das freie Elektronenpaar des Schwefels ihre Erklärung. Nach ZACHARIASEN muss man hier ein gewinkeltes Molekül erwarten. Das grosse Dipolmoment von SO_2 wurde auch schon früher als ein Anzeichen hierfür angeführt. KOHLRAUSCH[5]), der die RAMAN-Frequenzen von flüssigem SO_2 diskutiert hat, ist der Ansicht, dass sie am besten durch die Annahme eines gewinkelten Moleküls mit einem Winkel von etwa 60° zwischen den beiden $S-O$-Richtungen gedeutet werden können. BAILEY, CASSIE und ANGUS[6]) halten dagegen auf Grund ihrer Unter-

---

[1]) W. H. ZACHARIASEN, J. Am. chem. Soc. **53**, 2123. 1931. [2]) W. HEISENBERG, Z. Physik **26**, 196. 1924. [3]) F. HUND, Z. Physik **31**, 81; **32**, 1. 1925. [4]) L. PAULING, J. Am. chem. Soc. **53**, 1367. 1931. [5]) K. W. F. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt, S. 185. Berlin 1931. [6]) C. R. BAILEY, A. B. D. CASSIE, W. R. ANGUS, Pr. Roy. Soc. (A) **130**, 142. 1930.

suchungen über das ultrarote Absorptionsspektrum von gasförmigem SO_2 einen Winkel von nur 24° als wahrscheinlich. Schliesslich ist von WIERL[1]) gasförmiges SO_2 mittels Elektronenstrahlinterferenzen untersucht worden. Die Ergebnisse gaben keine eindeutigen Beweise für die Existenz von gewinkelten Molekülen, sprachen aber nicht gegen eine solche Annahme.

Obwohl also das experimentelle Material noch nicht in den Einzelheiten übereinstimmende Deutungen zulässt, darf man jedoch sagen, dass die Winkelgestalt von SO_2 als sichergestellt angesehen werden kann[2]).

SO_3. Die Bildungsweise des Schwefeltrioxyds durch Oxydation des Dioxyds zeigt ziemlich eindeutig die Konstitution

$$\begin{array}{ccc} & & :\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & \ddot{S} \\ & & :\ddot{O}: \end{array}$$

Gemäss dieser Formel bilden die drei Sauerstoffatome wahrscheinlich ein gleichseitiges Dreieck, in dessen Zentrum das Schwefelatom liegt. Experimentelle Belege einer solchen Konfiguration liegen doch noch nicht vor.

Die Polymerisation von SO_3 in kristallisiertem Zustand kann als das Ergebnis einer Tendenz zur Ausbildung einer Achterkonfiguration bei Schwefel gedeutet werden. Hierdurch können nämlich Ketten von der Formel

$$\begin{array}{cccccc} & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: & \ddot{S} \; \ldots \\ & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: \end{array}$$

entstehen. Diese Ketten kann man sich als entweder gerade und offen oder als ringförmig geschlossen denken.

Die Polymerisation von SO_3 muss, wenn sie in der genannten Weise vorgeht, eine Verschiebung der Röntgenabsorptionskante des Schwefels gegen kürzere Wellenlängen hin verursachen. Voraussichtlich nähert sich die Kante dabei der Schwefelabsorptionskante der Sulfate, wo die nächste Umgebung des Schwefels der hier in Frage kommenden ähnlich ist.

SO_3^{-2}. Nach einer röntgenkristallographischen Untersuchung von Na_2SO_3[3]) ist das Sulfitradikal pyramidal, d. h. die Sauerstoffatome

[1]) R. WIERL, Ann. Physik (5) **8**, 521. 1931. [2]) Aus typographischen Gründen wird die Winkelform in der Konstitutionsformel nicht angedeutet und aus derselben Ursache wird im folgenden, auch wenn die Konfiguration in der Ebene wiedergegeben werden kann, oft eine derartige Vereinfachung benutzt. [3]) W. H. ZACHARIASEN und H. E. BUCKLEY, Physic. Rev. **37**, 1295. 1931.

bilden ein Dreieck, auf dessen dreizähliger Achse das Schwefelatom ein wenig ausserhalb der Sauerstoffebene verschoben ist. Das Resultat ist nicht als vollkommen gesichert anzunehmen, wie auch von den Verfassern hervorgehoben wird. Gemäss der obengenannten Regel von ZACHARIASEN würde man gerade diese Konfiguration des Sulfitradikals erwarten, und auch wenn diese Struktur des Natriumsulfits nicht zutrifft, muss man diese Radikalstruktur als die grundsätzlich wahrscheinlichste annehmen.

Die Konstitutionsformel des Sulfitradikals ist sicher $\left[\begin{array}{rcl} & & :\ddot{O}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}: & & \underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}: \\ & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-2}$,

in welcher das freie Elektronenpaar am Schwefel die leichte Polarisierbarkeit und damit das wahrscheinliche Vorhandensein einer pyramidalen Struktur zeigt. Dieses freie Elektronenpaar erklärt auch die leichte Oxydierbarkeit des Sulfitions.

Im folgenden wird versucht, die im ersten Abschnitt gegebenen Darstellungen über allgemeine Konstitutionsfragen bei Salzen, Säuren und Estern speziell auf die Verhältnisse der schwefligen Säure zu übertragen. Das Ziel ist dabei hauptsächlich eine Behandlung der Konstitution von organischen Verbindungen, welche die Gruppe SO_3 enthalten und welche hier als Derivate der schwefligen Säure betrachtet werden. Als Ausgangspunkt dienen hierbei die höchstionisierten Verbindungen dieser Säure, die Metallsulfite, und in diesen werden die Metallatome stufenweise gegen ein organisches Radikal ausgetauscht.

Ein Metallsulfit kann man mit der Formel $\underset{\text{a}}{\left[\begin{array}{rcl} & & :\ddot{O}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}: & & \underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}: \\ & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-2} + 2\,M^{+1}}$

bezeichnen. Tauscht man hier M gegen R stufenweise aus, bekommt man insgesamt vier Möglichkeiten:

$$\underset{\text{b}}{\left[\begin{array}{rcl} & & :\ddot{O}: \\ R:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}: & & \underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}: \\ & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-1} + M^{+1}} \qquad \underset{\text{c}}{\left[\begin{array}{rcl} & & :\ddot{O}: \\ :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}: & & \underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}:R \\ & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^{-1} + M^{+1}} \qquad \underset{\text{d}}{\begin{array}{rcl} & & :\ddot{O}: \\ R:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}: & & \underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}: \\ & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: \\ & & R \end{array}} \qquad \underset{\text{e}}{\begin{array}{rcl} & & :\ddot{O}: \\ R:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}: & & \underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}:R \\ & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}}$$

Wenn man von der Elektronenpaarbindung ausgeht und dazu die wahrscheinliche Voraussetzung macht, dass ein Schwefelatom nur vier andere Atome koordiniert, so kann es keine weitere Bindungsmöglichkeiten zwischen dem SO_3-Radikal einerseits und M oder R andererseits geben. Es entsteht dann die Frage, wie alle bekannten derartigen Verbindungen sich auf den obengenannten Formeln verteilen. Für die Lösung dieser Aufgabe sind von rein physikalischen Methoden die Untersuchungen von STELLING[1]) über die Röntgenabsorptionsspektra von Schwefelverbindungen wertvoll.

Die zwei Verbindungsklassen, die den Formeln b und c entsprechen können, sind die Metall-R-Sulfite und die Salze von R-Sulfonsäuren. Dass die Metall-R-Sulfite eine Ester-, also eine $R-O$-Bindung enthalten, kann aus rein chemischen Gründen als vollkommen gesichert angesehen werden, weshalb also die ersteren der Formel b und die letzteren der Formel c entsprechen. Auch die Lagen der Röntgenabsorptionskanten zeigen deutlich dasselbe. Die K-Hauptkante liegt bei den Metallsulfiten nach STELLING bei 4995·6 X.E. und besitzt bei den Metall-R-Sulfiten praktisch dieselbe Lage, nämlich 4996·0 X.E., während die Hauptkante der R-sulfonsauren Salze die viel härtere Wellenlänge von 4992·2 X.E. besitzt. Die Metall-R-Sulfite müssen also der Formel b entsprechen, wo der Schwefel dieselbe Umgebung besitzt wie in den Metallsulfiten. Die R-sulfonsauren Salze entsprechen demnach Formel c. Zur Formel c gehören auch die Aldehyd- und Ketonbisulfite, die nach den Untersuchungen von RASCHIG und PRAHL[2]) als Salze von Oxy-R-Sulfonsäuren und nicht als Salze eines Monoesters (Metall-Oxy-R-Sulfite) aufzufassen sind. STELLINGs Befund, dass die Röntgenabsorptionskanten von Na-Acetonbisulfit und Na-Formaldehydbisulfit bei 4992·0 X.E. liegen, bestätigt diese Auffassung.

Bezeichnet c die R-sulfonsauren Salze, so muss e den Estern der R-Sulfonsäuren entsprechen. Für die Di-R-Sulfite bleibt dann nur Formel d übrig. STELLING geht für die Di-R-Sulfite von der Formel

$$\begin{matrix} R-O \\ R-O \end{matrix}\!\!>S=O$$

aus, welche der Formel d am nächsten entspricht. Da er dann für Dinaphtylsulfit die Röntgenabsorptionskante bei 4997·7 X.E. findet, zieht er den Schluss, dass die Metallsulfite mit ihrer 2 X.E.

---

[1]) Insbesondere O. STELLING, Diss. Lund 1927. [2]) F. RASCHIG u. W. PRAHL, Lieb. Ann. **448**, 265. 1926.

härteren Kante eine andere Struktur haben müssen. In anderen Fällen hat er nämlich gefunden, dass ein Austausch von den an O gebundenen organischen Radikalen gegen ionogen gebundene Metallatome die Lage der Absorptionskante nicht beeinflusst. Aus diesen Gründen zieht er für die Metallsulfite die Formel $\begin{matrix} M-O \\ M \end{matrix}\!\!>\! S \!<\!\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ vor.

Mit der hier verwendeten Betrachtungsweise ist für die Metallsulfite nur Formel a und für die Di-R-Sulfite nur Formel d möglich, und man würde also wegen der Gleichheit der nächsten Umgebung des Schwefels eine nähere Übereinstimmung der Absorptionskanten der beiden Verbindungsklassen erwarten. Der Verfasser glaubt aber die härtere Kante bei den Metallsulfiten in der Weise erklären zu können, dass auch die Metallionen, wie die Wasserstoffionen, nur in einem weit geringeren Grad, das freie Elektronenpaar am Schwefel für eine direkte Bindung ausnutzen können. Hierfür spricht nämlich die Tendenz von vielen Metallionen sich direkt am Sulfitschwefel unter Komplexbildung anzulagern. Solche Komplexe[1]) sind hauptsächlich mit Übergangsmetallen und ihnen nahestehenden Metallen wahrgenommen worden, aber es ist nicht unmöglich, dass auch andere Metallionen in mehr oder weniger starker, direkter Verbindung mit dem Schwefel stehen können, so dass hierdurch ganz allgemein bei den Metallsulfiten eine Verschiebung der Absorptionskante gegen kürzere Wellenlängen verursacht wird.

SO_4^{-2}. Für das Sulfatradikal kann man sich nur die Formel

$$\left[\begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & \end{matrix}\right]^{-2}$$

denken, die auch in bester Übereinstimmung mit der bei den röntgenkristallographischen Untersuchungen beobachteten tetraedrischen Konfiguration des Sulfatradikals steht. Durch die Untersuchung der ultraroten Spektra von kristallisierten Sulfaten ist die tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome bestätigt worden, doch kann hierbei gezeigt werden[2]), dass die Tetraeder bei anisotropen Sulfaten nicht regulär sind, sondern Deformationen aufweisen. Die wichtigsten Deformationen sind nach BRESTER teils eine Verzerrung des Tetraeders zu einer regulären dreiseitigen Pyramide und

[1]) Vgl. K. BARTH, Z. physikal. Ch. **9**, 176. 1892. [2]) C. J. BRESTER, Diss. Utrecht 1924.

teils eine Zusammendrückung in der Richtung der zweizähligen Achse des Tetraeders.

SO_2^{-2}. Die Sulfoxylsäure ist ja nur in Verbindungen mit organischen Radikalen bekannt. Um den Zusammenhang zwischen diesen Verbindungen und der hypothetischen Säure zu zeigen, wird im folgenden eine ähnliche Ableitung wie bei der schwefligen Säure gegeben.

Für die allerdings unbekannten Metallsulfoxylaten kann nur die folgende Formel aufgestellt werden:

$$\left[:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^{-2} + 2\,M^{+1}.$$

a

Wird M gegen R stufenweise ausgetauscht, erhält man:

$$\left[R:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^{-1} + M^{+1} \qquad \left[:\ddot{\underset{..}{O}}:\overset{R}{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^{-1} + M^{+1}$$

b c

$$R:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{O}}:R \qquad R:\ddot{\underset{..}{O}}:\overset{R}{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{O}}: \qquad :\ddot{\underset{..}{O}}:\overset{R}{\underset{R}{S}}:\ddot{\underset{..}{O}}:$$

d e f

Die Salze der R-Sulfonsäuren müssen entweder der Formel b oder der Formel c entsprechen. Mehrere Erzeugungsmethoden und Reaktionen der R-Sulfinsäuren und deren Salze zeigen nun unzweideutig, dass das organische Radikal direkt mit dem Schwefel verbunden sein muss, weswegen Formel c als die einzig mögliche betrachtet werden muss.

Gemäss den schon genannten Untersuchungen von RASCHIG und PRAHL sowie von BAZLEN[1]) gehören zu dieser Verbindungsart (Formel c) auch die „Aldehydsulfoxylate", die als Salze von Oxy-R-Sulfinsäuren aufzufassen sind. Die Aldehydsulfoxylate wurden früher als Salze von Monoestern der Sulfoxylsäure angesehen und würden danach Formel b angehören. Man kennt bis jetzt keine Verbindungen (Metall-R-Sulfoxylate), denen die Formel b zugeschrieben werden kann.

Formel d würde Di-R-Sulfoxylat und Formel e R-Sulfinsäureesterentsprechen. Den Sulfonen mit ihren beiden am Schwefel direkt

[1]) M. BAZLEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1470. 1927.

gebundenen organischen Radikalen muss Formel f zugeschrieben werden.

Stelling hat gezeigt, dass die *R*-Sulfinsäuren dieselbe Lage der Röntgenabsorptionskante besitzen wie ihre Salze (4999·1 X.E.) und schliesst hieraus, dass die Konstitution der Sulfinsäuren und deren Salze durch die Formel $\begin{matrix} R \diagdown \\ M-O \diagup \end{matrix} S=O$ und nicht durch die Formel $\begin{matrix} R \diagdown \\ M \diagup \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ veranschaulicht werden muss. Wäre das Metall oder der Wasserstoff direkt an Schwefel gebunden, würden nämlich Salze und Säuren verschiedene Kantenlängen aufweisen. Mit der hier geführten Betrachtungsweise entsteht eine etwas verschiedene Problemstellung. Für die *R*-sulfinsauren Salze ist früher Formel c gewählt worden. Die Tatsache, dass die Säuren und ihre Salze dieselbe Absorptionskante aufweisen, kann dann in zweierlei Weisen gedeutet werden. Entweder ist das Kristallgitter der Säuren ein ebenso typisches Ionengitter wie bei den entsprechenden Salzen, so dass das Anion der beiden Verbindungstypen gleiche Konstitution besitzt, oder es ist der Wasserstoff in den Säuregittern an Sauerstoff gebunden, so dass die nächste Umgebung des Schwefels und also die Lage der Absorptionskante unverändert bleibt. Die zweite Möglichkeit ist natürlich am wahrscheinlichsten.

$S_2O_7^{-2}$. Die Entstehungsweisen der Pyroschwefelsäure, vor allem ihre Bildung durch Einwirkung von SO_3 auf H_2SO_4, deuten auf eine Konstitution des Pyrosulfatradikals, die durch die Formel $\left[\begin{matrix} & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: & \end{matrix}\right]^{-2}$ veranschaulicht werden kann. Das Radikal besteht wahrscheinlich aus zwei Sauerstofftetraedern mit einer gemeinsamen Ecke. In den Zentren der Tetraeder sind die Schwefelatome untergebracht.

$S_2O_3^{-2}$. Übersetzt man die klassische Thiosulfatformel in die hier verwandte Symbolik, erhält man die Formel $\left[\begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{S}: \\ & :\ddot{O}: & \end{matrix}\right]^{-2}$. Die vielleicht einfachste Reaktion, die als Begründung dieser Formel angeführt werden kann, ist die Thiosulfatbildung aus Sulfit + Schwefel,

wenn man diese Reaktion als analog der Sulfatbildung bei der Oxydation von Sulfit ansieht.

Im Thiosulfatradikal ist wahrscheinlich ein Schwefelatom von einem Tetraeder umgeben, dessen Ecken mit $3\,O+S$ besetzt sind. Eine Deformation des Tetraeders entlang der trigonalen Achse (durch die beiden Schwefelatome) ist nicht unwahrscheinlich.

$\boldsymbol{S_2O_3}$. Die Existenz des Schwefelsesquioxyds ist früher mehrmals bezweifelt worden, aber durch die Untersuchungen von VOGEL und PARTINGTON[1]) scheint es doch bewiesen, dass bei der Zusammensetzung S_2O_3 eine Verbindung existiert, obwohl ihre Molekülgrösse nicht bekannt ist.

Gemäss der Bildungsweise aus SO_3+S wird die wahrscheinlichste

Struktur $\begin{array}{c} \qquad\quad :\ddot{O}: \\ :\underset{..}{\ddot{S}}:\underset{..}{\ddot{O}}:\underset{..}{\ddot{S}} \\ \qquad\quad :\underset{..}{O}: \end{array}$ unter der Voraussetzung, dass die Formel S_2O_3 ist.

Polymerisationen sind hier in verschiedenen Weisen möglich.

$\boldsymbol{SO_5^{-2}}$. Die Bildung der Sulfomonopersäure aus Chlorsulfonsäure und Wasserstoffperoxyd stützt die Annahme der Struktur

$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \qquad\qquad \\ :\underset{..}{\ddot{O}}:\underset{..}{\ddot{S}}:\underset{..}{\ddot{O}}:\underset{..}{\ddot{O}}: \\ :\underset{..}{O}: \qquad\qquad \end{array}\right]^{-2}$ für das Anion der Sulfomonopersäure. Diese Formel

erklärt auch sehr gut die starken oxydierenden Eigenschaften der Sulfomonopersäure, weil sie die für das Wasserstoffperoxyd charakteristische $O-O$-Bindung enthält.

$\boldsymbol{S_2O_8^{-2}}$. Die Überschwefelsäure bildet sich wie die Sulfomonopersäure aus Chlorsulfonsäure und Wasserstoffperoxyd, wobei Sulfomonopersäure als Zwischenprodukt angenommen worden ist. Die gemäss dieser Bildungsweise wahrscheinlichste Konstitution wird

$\left[\begin{array}{c} \;\; :\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}: \quad \\ :\underset{..}{\ddot{O}}:\underset{..}{\ddot{S}}:\underset{..}{\ddot{O}}:\underset{..}{\ddot{O}}:\underset{..}{\ddot{S}}:\underset{..}{\ddot{O}}: \\ \;\; :\underset{..}{O}: \qquad :\underset{..}{O}: \quad \end{array}\right]^{-2}$. Diese Formel stimmt auch mit der Struktur

überein, die man bei der Bildung von Persulfationen bei der Elektrolyse von Schwefelsäure erwarten kann.

[1]) I. VOGEL und J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. London **127**, 1514. 1925.

LANGMUIR[1]) hat ohne jede Begründung für das Persulfatradikal eine Struktur vorgeschlagen, die mit der Formel

$$\left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{O}: & :\ddot{O}: & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ \ddot{O}\ : & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\underset{\cdot\cdot}{O}: & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: & \end{array}\right]^{-2}$$

wiedergegeben werden kann. Diese Formel ist mit Hinsicht der Bildungsweise des Radikals weniger wahrscheinlich als die erstere.

S_2O_7. Als Anhydrid der Perschwefelsäure kommen für das Schwefelperoxyd die Formeln

$$\begin{array}{ccccc} & :\ddot{O}: & & & :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: & \ddot{O}: & \ddot{S} \\ & :\underset{\cdot\cdot}{O}: & & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\ , \qquad \begin{array}{ccccc} & :\ddot{O}: & :\ddot{O}: & :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ \ddot{O}\ : & \ddot{S} \\ & :\underset{\cdot\cdot}{O}: & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ccccc} & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\underset{\cdot\cdot}{O}: & & :\underset{\cdot\cdot}{O}: & \end{array}$$

in Frage, die sich auf die zwei obengenannten Möglichkeiten der Persulfatstruktur beziehen.

Die Bildung von S_2O_7 aus Ozon und SO_2 oder SO_3 vermag keinen sicheren Beitrag zu der Konstitutionsfrage liefern.

$S_2O_6^{-2}$. Die Dithionsäure wird hier gesondert von den übrigen Polythionsäuren behandelt, die später gemeinsam diskutiert werden.

Ob die Formel des Dithionatradikals $S_2O_6^{-2}$ oder SO_3^{-1} ist, ist ja eine alte Streitfrage, die in der Literatur bisweilen noch als unentschieden betrachtet wird. Die Hauptursache der Annahme einer einbasischen Säure ist wohl das Misslingen, von allen Versuchen saure Salze der Dithionsäure herzustellen.

Da für die röntgenkristallographischen Untersuchungen von Dithionaten, die der Verfasser ausgeführt hat, eine nähere Kenntnis von den auftretenden Radikalen sehr wichtig war, wurden teils kryoskopische Messungen und teils elektrometrische Titrierungen von Dithionatlösungen vorgenommen. Bei den kryoskopischen Messungen, die an Kalium- und Bariumdithionatlösungen ausgeführt wurden, hat der Verfasser nach der Methode von RICHARDS gearbeitet, um Messungen auch bei grossen Verdünnungen ausführen zu können. Die Ergebnisse können nur unter Annahme einer zweibasischen Säure gedeutet werden. Die Titrierkurven wurden mit 0·1 norm. und bei 20° gesättigten (nahezu 0·5 norm.) Lösungen von $K_2S_2O_6$ aufgenommen, wobei mit HCl titriert wurde. Es wurden dabei keine Anzeichen einer Pufferung wahrgenommen und man muss also daraus schliessen,

[1]) I. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **41**, 868. 1919.

dass die beiden Dissoziationskonstanten der Dithionsäure gross sind. Nach diesen Untersuchungen ist die Dithionsäure also zweibasisch mit hohen Werten für beide Dissoziationskonstanten. Ein solcher Charakter erklärt in der Tat sehr gut die beobachteten Eigenschaften der Säure.

Es muss auch bemerkt werden, dass die Formel SO_3^{-1} aus rein theoretischen Gründen dadurch sehr unwahrscheinlich ist, weil sie ein Radikal mit ungerader Valenzelektronensumme darstellt. Die für derartige seltene Verbindungen und Radikale charakteristischen Eigenschaften fehlen aber bei den Dithionaten vollständig.

Schreibt man die alte von BLOMSTRAND und MENDELEJEFF angenommene Dithionatformel mit der hier verwandten Symbolik, bekommt man die Formel $\left[\begin{array}{ccc} & :\ddot{O}: & :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} \quad : & \ddot{S}:\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & :\ddot{O}: \end{array}\right]^{-2}$. Gemäss dieser Formel würden die O-Atome in den Ecken von zwei gleichseitigen Dreiecken liegen, die übereinander mit zusammenfallenden trigonalen Achsen plaziert sind. Die S-Atome dürften dann zwischen den Dreiecken auf der gemeinsamen trigonalen Achse liegen. Diese Gruppierung wird auch, wie in einem folgenden Aufsatz gezeigt wird, durch die röntgenkristallographische Untersuchung vollkommen bestätigt.

Für diese röntgenkristallographisch bewiesene Formel spricht auch die Lage der Röntgenabsorptionskante des Schwefels in den Dithionaten. WINGER und YOST[1]) fanden für die Kante in $K_2S_2O_6$ eine Wellenlänge von 4992·8 X.E., während STELLING[2]) in $Na_2S_2O_6$ den Wert 4993·4 X.E. bekam. Der letztere bemerkt, dass diese Kantenlage sehr nahe mit der Kante übereinstimmt, die in den Thiosulfaten dem zentralen Schwefelatom zugeschrieben wird (etwa 4993 X.E.) und deutet dieses so, dass in den Dithionaten das Schwefel gerade wie das Zentralschwefel in den Thiosulfaten von drei Sauerstoffatomen und einem Schwefelatom umgeben ist. Der Verfasser will hier nur hinzufügen, dass die Kantenlage der Dithionate auch die Existenz von Radikalen SO_3^{-1} ausschliesst. Für ein derartiges Radikal muss man nämlich eine Kantenlage erwarten, die weicher als die für die Sulfite beobachtete Lage 4995·6 X.E. sein muss.

1) R. E. WINGER und DON M. YOST, Pr. Nat. Acad. Washington 15, 462. 1929.
2) O. STELLING, Z. physikal. Ch. (B) 7, 157. 1930.

$S_3O_6^{-2}$ bis $S_nO_6^{-2}$. Von diesen Polythionatradikalen kennt man mit Sicherheit nur die drei ersten Glieder, während die Existenz der folgenden wohl etwas zweifelhaft scheint. Die Hexathionsäure ist z. B. nur von DEBUS[1]) beschrieben und ist seitdem nie wiedergefunden.

Die bisher meist gegebenen Strukturformeln der Polythionate stammen von MENDELEJEFF und BLOMSTRAND und erhalten mit Elektronenpaarbindungen geschrieben das Aussehen

$$\left[\begin{array}{ccccccccc} & & :\ddot{O}: & & & & :\ddot{O}: & & \\ :\ddot{O} & : & \ddot{S} & : & \ddot{S} & : & \ddot{S} & : & \ddot{O}: \\ & & :\ddot{O}: & & & & :\ddot{O}: & & \end{array}\right]^{-2}, \qquad \left[\begin{array}{ccccccccccc} & & :\ddot{O}: & & & & & & :\ddot{O}: & & \\ :\ddot{O} & : & \ddot{S} & : & \ddot{S} & : & \ddot{S} & : & \ddot{S} & : & \ddot{O}: \\ & & :\ddot{O}: & & & & & & :\ddot{O}: & & \end{array}\right]^{-2} \quad \text{usw.}$$

mit wachsender Schwefelkette.

Gegen diese Formeln wird immer angeführt, dass sie die leichten Übergänge zwischen den verschiedenen Polythionaten unter Aufnahme oder Abgabe von Schwefel schwer erklären können. Es scheint nämlich unwahrscheinlich, dass mit derartigen Ketten einzelne Schwefelglieder leicht aus- oder eintreten können. Auch würde man die Dithionsäure und nicht, wie es immer der Fall ist, die Trithionsäure als Endglied eines solchen Abbaues erwarten.

Es scheint dem Verfasser, als ob die Trithionsäure als Grundsubstanz angesehen werden muss, und dass die höheren Polythionsäuren dann unter Addition von Schwefel an diese Säure gebildet werden. Für das Trithionatradikal ist wohl heute die wahrscheinlichste Formel die oben angegebene, und die Schwefeladdition geschieht dann unter Anlagerung von Schwefel an die freien Elektronenpaare des mittleren Schwefelatoms. Diese Anlagerung hat man anzusehen als einen Ausdruck der allgemeinen Tendenz des Schwefels Ketten zu bilden, eine Tendenz, die sich besonders bei den Polysulfiden und wahrscheinlich auch im elementaren Schwefel bemerkbar macht. Die leichte Thiosulfatbildung beim Kochen von Sulfitlösungen mit Schwefel ist auch eine vollkommen analoge Anlagerung von Schwefel an ein freies Elektronenpaar eines Schwefelatoms. Sowohl bei Polythionaten als bei Polysulfiden und Thiosulfaten wird der Schwefel sehr leicht, z. B. beim Ansäuern, wieder abgegeben.

Auch die gesonderte Stellung der Dithionate wird mit dieser Betrachtungsweise vollkommen verständlich.

[1]) H. DEBUS, Lieb. Ann. **244**, 76. 1888.

Nach dem Gesagten würde man für das Tetrathionatradikal die Formel I und für das Pentathionatradikal entweder Formel II oder III annehmen.

$$\left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{O}: & :\ddot{S}: & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & : \ddot{S} : & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: & \end{array}\right]^{-2} \qquad \left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{O}: & :\ddot{S}: & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & : \ddot{S} : & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & :\ddot{S}: & :\ddot{O}: & \end{array}\right]^{-2} \qquad \left[\begin{array}{ccccc} & & :\ddot{S}: & & \\ & :\ddot{O}: & :\ddot{S}: & :\ddot{O}: & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & : \ddot{S} : & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: & \end{array}\right]^{-2}$$

I II III

Diese Formeln sind schon mit anderer Symbolik von VOGEL[1]) angegeben und sind später auch von BASSETT und DURRANT[2]) aufgenommen.

$S_2O_5^{-2}$. Aus Sulfitlösungen, die mit SO_2 gesättigt sind, kristallisieren die Pyrosulfite. In Übereinstimmung mit dieser Bildungsweise würde man als wahrscheinlichste Formel die untenstehende Formel I erwarten, aber wegen der in sauren Sulfitlösungen sehr verwickelten Verhältnisse kann man jedoch nicht diese Bildungsweise als einen bestimmten Beweis für eine solche Konstitution ansehen. Zwei andere mögliche Formeln, die eine Analogie zwischen den Pyrosulfaten und Pyrosulfiten mit sich bringen, sind unten als II und III bezeichnet.

$$\left[\begin{array}{ccc} & :\ddot{O}: & :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & : \ddot{S}: \\ & :\ddot{O}: & :\ddot{O}: \end{array}\right]^{-2} \qquad \left[\begin{array}{ccc} :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: \\ :\ddot{S} & :\ddot{O}: & \ddot{S}: \\ :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: \end{array}\right]^{-2} \qquad \left[\begin{array}{ccccc} & :\ddot{O}: & & & \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: \\ & :\ddot{O}: & & & \end{array}\right]^{-2}$$

I II III

Es scheint, als ob die meisten chemischen Eigenschaften der Pyrosulfite für Formel I sprechen, aber mit Sicherheit kann man jedoch nicht diese Formel als die einzig mögliche behaupten. Die Bildung von Dithionaten durch Oxydation von sauren Sulfitlösungen würde z. B. für eine direkte $S-S$-Bindung und also Formel I sprechen, wenn es ganz sicher wäre, dass das Dithionat unmittelbar durch Oxydation von $S_2O_5^{-2}$ entsteht.

In der Tat hat BAZLEN[3]) gezeigt, dass die Dithionatbildung vollständiger wird, wenn die Sulfitlösungen saurer werden, und es scheint also, als ob entweder HSO_3^{-1} oder $S_2O_5^{-2}$ für die Dithionatbildung

---

[1]) I. VOGEL, J. chem. Soc. London **127**, 2248. 1925. [2]) H. BASSETT und R. G. DURRANT, J. chem. Soc. London **131**, 1401. 1927. [3]) M. BAZLEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1470. 1927.

grundlegend ist. Die Bildung aus $S_2O_5^{-2}$ scheint ja dabei am wahrscheinlichsten zu sein.

STELLING (loc. cit.) hat Röntgenabsorptionsspektra von $Na_2S_2O_5$ und $K_2S_2O_5$ aufgenommen und nur eine Absorptionskante bei 5001·4 X.E. gefunden. Dass nur eine Kante gefunden wurde, spricht für gleichwertige Schwefelatome, wonach also unter den drei obengenannten Formeln nur Formel II möglich wäre. STELLING zieht auch auf Grund der Kantenlage eine Valenzstrichformel vor, die Formel II entsprechen würde.

Vor kurzer Zeit hat aber ZACHARIASEN[1]) eine vorläufige Mitteilung über eine röntgenkristallographische Untersuchung von $K_2S_2O_5$ veröffentlicht, wonach das S_2O_5-Radikal rein geometrisch aus einer SO_3-Gruppe und einer SO_2-Gruppe zusammengesetzt ist, die vermittelst einer $S-S$-Bindung miteinander verbunden sind. Hiernach wäre also nur Formel I denkbar. Wie man dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit dem Röntgenabsorptionsspektrum bringen soll, ist schwer zu sagen.

$S_2O_4^{-2}$. Die Hyposulfite werden zunächst immer zu Pyrosulfit oxydiert und entstehen umgekehrt bei der Reduktion von sauren Sulfitlösungen. Dieses Verhalten macht eine Konstitution notwendig, die sich sehr nahe der Pyrosulfitkonstitution anschliesst. Entfernt man aus den obigen drei Pyrosulfitformeln ein einseitig gebundenes Sauerstoffatom, erhält man folgende vier Möglichkeiten für die Konstitution der Hyposulfite, wo der stark reduzierende Charakter des Hyposulfitradikals deutlich zum Vorschein kommt:

$$\begin{array}{cccc}
\left[\begin{array}{cc} :O: & :O: \\ :S\, & :S: \\ :O: & :O: \end{array}\right]^{-2} &
\left[\begin{array}{c} :O: \\ :O:S:S:O: \\ :O: \end{array}\right]^{-2} &
\left[\begin{array}{l} :O: \\ :S:O:S:O: \\ :O: \end{array}\right]^{-2} &
\left[\begin{array}{l} \quad :O: \\ :O:S:O:S: \\ \quad :O: \end{array}\right]^{-2} \\
\mathrm{I} & \mathrm{II} & \mathrm{III} & \mathrm{IV}
\end{array}$$

Die bisweilen diskutierte halbe Formel SO_2^{-1} erfordert eine ungerade Valenzelektronensumme und ist darum unwahrscheinlich.

Formel I entspricht einer Valenzstrichformel, die MEYER[2]) auf Grund einer Diskussion der Hyposulfitbildung bei der Reduktion von Sulfit annehmbar fand. Da man aber gemäss dieser Formel Dithionat als Hauptoxydationsprodukt des Hyposulfits erwarten könnte, während

[1]) W. H. ZACHARIASEN, Physic. Rev. **40**, 113. 1932. [2]) J. MEYER, Z. anorg. Ch. **34**, 43. 1903.

davon nur in gewissen Fällen sehr kleine Mengen tatsächlich gefunden wurden, wurde diese Formel später verworfen. BINZ[1]) nahm statt dessen eine Formel entsprechend der obenstehenden Formel III an. Sie wurde später aus verschiedenen Gründen von mehreren Forschern (BAZLEN, REINKING, DEHNEL und LABHARDT) gestützt und galt bis vor einigen Jahren als die wahrscheinlichste Hyposulfitformel.

BAZLEN[2]) zeigte aber später, dass bei Oxydation mit schwachen Oxydationsmitteln unter Umständen ziemlich grosse Dithionatmengen gebildet werden und schlug darum wieder die alte Formel (I) vor. Deutet die Dithionatbildung wirklich auf eine direkte $S-S$-Bindung, so ist aber Formel II ebenso wahrscheinlich wie Formel I.

Das chemische Verhalten der Hyposulfite scheint also auf Formel I oder II zu deuten. Unter der Voraussetzung, dass ein enger Zusammenhang zwischen den Konstitutionen der Pyrosulfit- und Hyposulfitradikale besteht, sind auch diese zwei Konfigurationen die einzig möglichen, wenn die obengenannte von ZACHARIASEN bestimmte Struktur des Pyrosulfitradikals richtig ist.

[1]) A. BINZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3549. 1904. [2]) M. BAZLEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1470. 1927.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.
Mai 1932.

Untersuchungen über Explosionsgrenzen.

Von

H. W. Thompson.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 32.)

Magnesiastaub verschiebt die untere Explosionsgrenze von verschiedenen Knallgasen zu höheren Prozentgehalten an brennbarem Gase und wirkt somit qualitativ ebenso, quantitativ aber schwächer als die Beigabe gasförmiger Antiklopfmittel zur explosibeln Gasmischung.

Die hier mitgeteilten Versuche gehen aus von der Erfahrung, dass Wasserstoff-Knallgas in engen Gefässen oder in solchen, die mit feinteiligem Gefässmaterial (Glas bzw. Quarz) gefüllt sind, erst bei erheblich höherer Temperatur explodiert als in weiten und leeren Gefässen. Diese Erfahrung lehrt, dass die Atome und Radikale, die die Träger der fortschreitenden Entzündung sind, an der Wandung, wenn sie dieselbe erreichen, zu einer Vereinigung gelangen, durch die sie für den Explosionsvorgang im Gase verloren gehen. Eine Anwendung davon machen wir, indem wir die Wirkung feinteiligen Staubes auf die Explosionsgrenze von Knallgasen überlegen und daraus die Erwartung herleiten, dass die Explosionsgrenzen enger als im staubfreien Gase gefunden werden.

Die Erscheinung wird, wenn sie sich nachweisen lässt, am ehesten mit besonders feinem Staube zu verwirklichen sein, der bei gegebenem Staubgewicht die grösste Oberfläche darbietet, sich am leichtesten schwebend erhält und bei gegebener Oberfläche zu seiner Miterhitzung nur einen geringen Wärmeaufwand verlangt, so dass die Flammentemperatur nicht in erheblicher Weise vermindert wird. Man kann zwei Ausführungsweisen des Versuches vornehmen. Einerseits kann man der explosiblen Gasmischung ein möglichst feinteiliges, hitzebeständiges Material beifügen, dessen Masse und Korngrösse man bestimmt, oder man kann eine gasförmige Metallverbindung, die als Antiklopfmittel wirksam ist, zu der explosiblen Mischung geben und es der Flamme überlassen, daraus den Staub beim Verbrennungsvorgang selber hervorzubringen. Beide Wege sind hier beschritten

worden. Der erste Weg hat den Vorzug, dass wir die Korngrösse des schwebenden Staubes näherungsweise feststellen können, während wir bei dem zweiten Weg über diesen Punkt im unklaren bleiben. Denn wenn wir etwa Eisencarbonyl zur Explosionsmischung zufügen und ein quantitativ abweichendes Ergebnis gegenüber der Zumischung von Magnesia feststellen, so wissen wir nicht, ob wir die stärkere Wirkung des Eisencarbonyls auf das Auftreten viel feinerer Primärteilchen oder auf ein verschiedenes Verhalten der Magnesiaoberfläche und der Eisenoberfläche gegenüber den auftreffenden Radikalen zu schieben haben.

Versuchsanordnung.

Das benutzte Verfahren bestand darin, dass ein langes, mit Wassermantel versehenes Glasrohr (*AB*, Fig. 1) von 60 mm Durchmesser und rund 120 cm Länge mit dem Versuchsgemisch gefüllt und am oberen Ende entweder durch einen kondensierten Funken oder durch eine offene Flamme entzündet wurde.

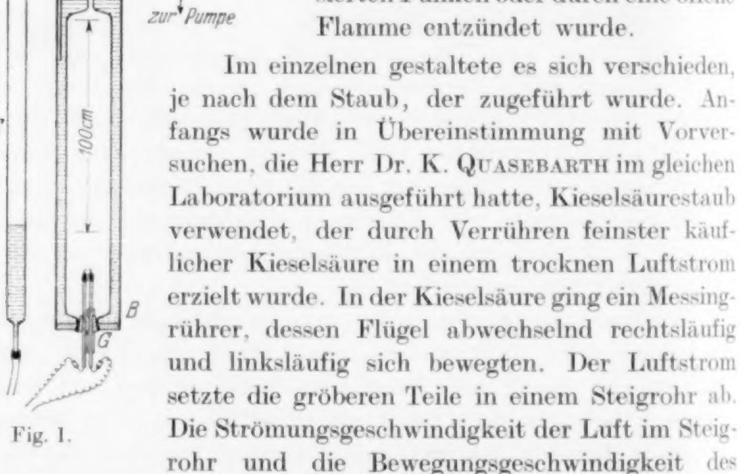


Fig. 1.

Im einzelnen gestaltete es sich verschieden, je nach dem Staub, der zugeführt wurde. Anfangs wurde in Übereinstimmung mit Vorversuchen, die Herr Dr. K. Quasebarth im gleichen Laboratorium ausgeführt hatte, Kieselsäurestaub verwendet, der durch Verrühren feinster käuflicher Kieselsäure in einem trocknen Luftstrom erzielt wurde. In der Kieselsäure ging ein Messingrührer, dessen Flügel abwechselnd rechtsläufig und linksläufig sich bewegten. Der Luftstrom setzte die gröberen Teile in einem Steigrohr ab. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft im Steigrohr und die Bewegungsgeschwindigkeit des Rührers liessen sich so abstimmen, dass die aus dem oberen Ende des Steigrohres austretende staubhaltige Luft ungefähr 2 mg Kieselsäure pro Liter in Gestalt eines Staubes mit sich führte, der sich sehr langsam absetzte.

Der Staubgehalt dieser Luft wurde durch eine kleine Cottrellsche Entstaubungseinrichtung bestimmt. Die Gewichtszunahme des vorher und nachher gewogenen Cottrell-Rohres in Verbindung mit der Angabe einer geeichten Gasuhr lieferte den Staubgehalt pro Liter Luft. Die Ungenauigkeit in der Staubmenge

machte $\pm 10\%$ aus. Der Wert lag zwischen 1·8 und $2{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ und war im Mittel $2 \cdot 10^{-3}$ g im Liter. Bei stärkerem Absinken wurde das Rührgefäss mit neuer Kieselsäure beschickt. Zum Versuch wurde an Stelle des kleinen COTTRELL-Apparates die Zuführungsöffnung des Explosionsgefässes gebraucht (Fig. 1). Das Explosionsrohr hatte etwas mehr als 3 Liter Inhalt. Es ist am einen Ende entweder mit einem Gummistopfen G versehen, durch welchen zwei Aluminiumelektroden L hindurchgeführt sind, oder mit einem Schliff verschlossen, durch welchen Zuführungen aus Platindraht durchgeschmolzen sind. Am anderen Ende befindet sich ein Dreiweghahn, welcher die Zuführung abgemessener Mengen des brennbaren Gases aus der Bürette C erlaubt, während auf der anderen Seite der Gasinhalt bei D durch die Pumpe abgesogen oder C von E aus gefüllt werden kann. Die Beschickung des Versuchsgefässes AB geschah entweder mit der staubhaltigen Luft oder mit gewöhnlicher staubfreier trockner Luft bei geöffnetem Verschluss G; dann wurde ebenfalls bei geöffnetem Verschluss G am oberen Ende das gemessene brennbare Gas gesättigt mit H_2O-Dampf von gewöhnlicher Temperatur von C her mittels der Niveaukugel K hineingeführt. Die Vermischung erfolgte durch Schütteln mit Hilfe zweier Celluloidschälchen im Gasraum, nachdem der Verschluss wieder hergestellt war. Zum Zweck der Zündung wurde das Gefäss mit dem Ende bei G nach oben gestellt und entweder ein kondensierter Funke zwischen den Elektroden erzeugt oder der Verschluss bei G vorübergehend entfernt und eine lange, dünne Leuchtgasflamme, die aus einer Kapillaröffnung brannte, vorübergehend eingesenkt. Zwischen beiden Verfahren zeigte sich im Ergebnis kein wesentlicher Unterschied.

Bei der Benutzung von Brennstoffen, die wie Hexan, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig waren, aber so niedrig siedeten, dass sie bei Einbringen als Flüssigkeiten im Explosionsgefäss sofort in Dampf übergingen, wurde die kleine erforderliche Menge flüssig mit Hilfe einer Kapillarpipette mit sehr feiner Spitze in den Explosionsraum gebracht.

Spätere Versuche wurden statt mit SiO_2-Staub mit MgO-Staub ausgeführt. Der MgO-Staub wurde durch Verbrennung eines Stückes feinen Magnesiumdrahtes erzeugt, der mit einer Pinzette gefasst, unter der geöffneten Mündung des Versuchsgefässes AB bei G entzündet und sofort nach erfolgter Zündung bei G in das Versuchsgefäss AB so tief, als es die Pinzette erlaubte, eingeschoben wurde. Der Draht verbrannte unter Hinterlassung einer Asche, die in einer Reihe gesonderter Versuche nach ihrem Gewicht bestimmt und als ein hälftiges Gemisch von Mg und MgO angesehen wurde. Wir rechnen weiterhin mit dieser Schätzung wie mit einer exakten Bestimmung.

Die Daten sind die folgenden:

Gewicht von 175·5 cm Mg-Draht = 0·5571 g
angewandt } 5 cm Mg-Draht = 0·01585 g
z. B. } 10 cm Mg-Draht = 0·0317 g

0·3100 g Mg-Draht in verschiedenen Portionen verbrannt ergaben 0·1719 g Asche, die Asche angenommen als 50% Mg und 50% MgO enthält

$$\left(0{\cdot}08595 + \frac{0{\cdot}0859 \cdot 24}{40}\right) \text{g} = 0{\cdot}13745 \text{ g } Mg$$

so dass der Bruchteil des *MgO*, welcher in Staubform sich dem Inhalt des Versuchsgefässes beimengt, ausmacht

$$100 \, \frac{0{\cdot}3100 - 0{\cdot}13745}{0{\cdot}31} = 55{\cdot}6\%.$$

Die im Einzelversuch meist verwandten 5 oder 10 cm Draht liefern also

$$\frac{0{\cdot}0159 \cdot 0{\cdot}556 \cdot 40}{24} = 14{\cdot}75 \cdot 10^{-3} \text{ g } MgO$$

bzw.

$$\frac{0{\cdot}0318 \cdot 0{\cdot}556 \cdot 40}{24} = 29{\cdot}5 \cdot 10^{-3} \text{ g } MgO.$$

Damit folgt in Verbindung mit dem Gefässinhalt von 3·03 Liter eine Staubmenge von $4{\cdot}855 \cdot 10^{-3}$ g/Liter bzw. $9{\cdot}71 \cdot 10^{-3}$ g/Liter. Gleichzeitig mit dieser Staubbeimengung erfolgt eine Verminderung des Sauerstoffs bzw., da der Druck gleich bleibt, eine relative Vermehrung des Stickstoffs in der Versuchsluft. Die Zumischung des brennbaren Gases erfolgt erst nach der Erzeugung des *MgO*-Staubes. Auf 30 mg Staub (*MgO*) gehen 7 cm³ O_2 von Zimmertemperatur aus dem Gas an das Magnesium über. Diese Veränderung ist, wie sich aus Beobachtungen von Eitner[1]) ergibt, ohne merklichen Einfluss auf die Explosionsgrenze.

Die Beschaffenheit des Staubes, dessen Gewichtsmenge pro Liter auf diese Weise ermittelt war, wurde auf ultramikroskopischem Wege mit einer Vorrichtung untersucht, die von Prof. Regener für diesen Zweck vor einer Reihe von Jahren im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie geschaffen worden war. Die Vorrichtung gibt die Grössenverteilung von Staubteilchen mit Hilfe einer doppelten Abschätzung, die sich einerseits auf die Zahl der Teilchen in einem okularmikrometrisch bestimmten Bruchteil des Fallraums und andererseits auf deren Vertikalgeschwindigkeit im Gesichtsfeld richtet. Den Zusammenhang der Teilchengrösse mit jedem einzelnen Werte der Vertikalgeschwindigkeit gewinnt man durch die bekannte Formel von Stokes-Cunningham. Dabei wird die Kugelgestalt der Teilchen und die normale Dichte der Magnesia (3·22) vorausgesetzt.

Die folgenden Zahlenreihen geben zunächst die Grössenklassen, in welche die Teilchen eingeordnet wurden:

	Fallgeschwindigkeit cm/sec	Teilchen Radius $\times 10^5$ cm
Klasse I	0·0150[2])–0·0121	10·5–12·1
„ II	0·0121–0·00484	6·6–10·5
„ III	0·00484–0·003025	4·76–6·6
„ IV	$<$ 0·003025	$<$ 4·76

[1]) Paul Eitner, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1902. Verlag R. Oldenbourg, München. [2]) Teilchen mit noch grösserer Fallgeschwindigkeit waren so selten, dass sie nicht berücksichtigt werden brauchten.

Die Verteilung des Staubes auf diese Grössenklassen wurde bei viel kleinen und bei viel grossen Teilchen ermittelt. Beide Ergebnisse und ihr Mittel seien angegeben:

	Viel kleine Teilchen %	Viel grosse Teilchen %	Mittel %
Klasse I	10	30	20
„ II	30	40	35
„ III	45	20	33
„ IV	15	10	12

Diese mittlere Verteilung bezieht sich auf Staubgehalte zwischen $4{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$ g/Liter und $9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ g/Liter. Wenn man mit dem Staubgehalt erheblich höher geht, so treten Koagulationserscheinungen während der Messdauer auf. Bei den späteren Versuchen zur Bestimmung des Staubeinflusses auf die Explosionsgrenzen hat sich andererseits ergeben, dass mit Vermehrung der Staubmenge von $4{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$ g/Liter auf das Doppelte nur ein kaum merklicher Einfluss auf das Versuchsresultat verbunden war. Daraus folgt deutlich, dass der dichtere Staub gröber ist und es sind um dessentwillen alle Versuche über Veränderung der Explosionsgrenzen mit grösseren Staubmengen als $9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ g/Liter verworfen worden.

Aus der mitgeteilten Verteilung des Staubes auf Grössenklassen lässt sich dann weiter für ein Staubgewicht von $9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ g/Liter Gas die Zahl der Staubteilchen im Liter und die Gesamtoberfläche dieser Staubteilchen mit Annäherung berechnen. Bezeichnen wir die Gesamtzahl mit N und die Oberfläche dieser N-Teilchen mit O, so können wir ansetzen

$$\frac{4}{3} \cdot 10^{-15}\, N\,(930 + 704 + 198{\cdot}5 + 41{\cdot}7) = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-3}.$$

Die Gleichung gibt links die Masse der vier Teilchengruppen, rechts die Gesamtmasse aller Teilchen. In jeder Teilchengruppe ist die Masse der Teilchen, die als kugelförmig angesehen werden, $\frac{4}{3}\, r^3\, d \cdot P \cdot N$, wo r das Mittel aus den Grenzradien der Klasse (z. B. für Klasse I das Mittel aus $12{\cdot}1$ und $10{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ cm, also $11{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ cm), d die Dichte, P das auf der vorigen Seite mitgeteilte Mittel aus der Verteilung auf die vier Grössenklassen (also z. B. für Klasse I $^{20}/_{100}$) N die unbekannte Anzahl aller Staubteilchen ist, die sich im Liter befinden. Die Teilchenzahl N des Staubes im Liter des Versuchsgases folgt zu

$$N = 1{\cdot}25 \cdot 10^9.$$

Für die Gesamtoberfläche O dieser N-Teilchen gilt dann näherungsweise ebenso $O = 4\, N\, (r^2\, P)$ also

$$O = 4 \cdot 10^{-10} \cdot 1{\cdot}25 \cdot 10^9\, (25{\cdot}5 + 25{\cdot}6 + 10{\cdot}78 + 2{\cdot}72) = 101{\cdot}5 \text{ cm}^2 \text{ pro Liter.}$$

Der Kieselsäurestaub ist auf dieselbe Weise wie der Magnesiumoxydstaub untersucht worden. Er war gröber, denn er enthielt nur einen sehr kleinen Anteil von Teilchen, deren Durchmesser kleiner als 10^{-4} cm war. Wir teilen diese Messungen am Kieselsäurestaub nicht mit, da die massgeblichen Resultate mit dem Magnesiastaub erhalten wurden.

Bei den Versuchen mit Kieselsäurestaub im Betrage von rund $2 \cdot 10^{-3}$ g/Liter bei einem an der unteren Explosionsgrenze stehenden Wasserstoff-Luftgemisch, die als Vorversuche anzusehen sind, wurde eine Verschiebung der mit staubfreier Luft ermittelten unteren Explosionsgrenze von 9·4 % Wasserstoff auf 9·55 % beobachtet. Diese Verschiebung um 0·15 % lag stets in derselben Richtung. Der Wärmebedarf für die Erhitzung des Staubes auf die Verbrennungstemperatur des Gases an der Explosionsgrenze bleibt um rund eine Grössenordnung hinter der Mehrerzeugung von Wärme zurück, die mit dem Übergang von 9·4 % H_2 zu 9·55 % H_2 im Gasgemisch verbunden ist.

Benzol- Luft- und Äther-Luftgemische liessen bei dem gleichen Staubgehalt der Luft keine Verschiebung der unteren Explosionsgrenze finden.

Um grössere Effekte mit dem Staub zu erzielen, wurde dann zu dem Magnesiastaub übergegangen, dessen Herstellung schon beschrieben worden ist. Diese Versuche sind als die Hauptversuche zu betrachten.

Versuche mit Magnesiastaub.

Wasserstoff-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gefässvolumen 3030 cm³. Temperatur 16° C. Barometer 77·6 cm.

	Wasserstoff %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
		Serie A	
1	9·65	0	Explosion
2	9·6	0	„
3	9·48	0	„
4	9·45	0	„
5	9·45	0	keine Explosion
6	9·45	0	„ „

	Wasserstoff %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
		Serie B	
1	9·6	0	Explosion
2	9·48	0	„
3	9·4	0	„
4	9·35	0	keine Explosion
5	9·85	29·5	Explosion
6	9·85	29·5	„
7	9·87	29·5	keine Explosion
8	9·75	29·5	Explosion
9	9·72	29·5	keine Explosion
10	9·70	29·5	„ „
11	9·60	29·5	„ „
12	9·45	0	„ „
13	9·57	0	Explosion
14	9·85	14·75	„
15	9·75	14·75	keine Explosion
16	9·65	14·75	„ „
17	9·55	14·75	„ „
18	9·60	0	Explosion

Diese Versuche, die mit Flammenzündung gemacht wurden, ergeben für die untere Explosionsgrenze, dass 29·5 mg Staub in 3·03 Liter die Grenze von 9·45 % H_2 auf 9·75 % H_2 hinaufrücken, so dass mit $9·73 \cdot 10^{-3}$ g Staub pro Liter eine Veränderung der Grenze um 0·3 % H_2 festgestellt ist.

Eine Durchrechnung der Verschiebung des Grenzgehaltes an H_2, die der Bedingung genügen würde, die Miterhitzung des Staubes auf die Verbrennungstemperatur in staubfreier Luft zu leisten, führt auf die viel kleinere Verschiebung von 0·09 %.

Die Versuche mit Funkenzündung ergaben im wesentlichen dasselbe. Bei ihnen wurde zugleich eine Information über den Einfluss des Druckes gesucht. Es ergab sich für den Grenzgehalt des H_2 in demselben Versuchsgefäss bei Funkenzündung unter sonst gleichen Verhältnissen:

1. atm. Druck, staubfreie Luft . . . . . . $H_2 =$ 9·35 %
2. atm. Druck, $29 \cdot 10^{-3}$ g Staub in 3·03 Liter Versuchsraum . . . . $H_2 =$ 9·55 %
3. $^1/_2$ Atm. Druck, staubfreie Luft . . . . $H_2 =$ 10·6—10·7 %
4. $^1/_2$ Atm. Druck, $14·5 \cdot 10^{-3}$ g Staub in 3·03 Liter Versuchsraum . . . . $H_2 =$ 11·0 %.

Die Sicherheit der Grenzwerte ist bei diesem niedrigeren Druck von $^1/_2$ Atm. etwas kleiner als bei gewöhnlichem Druck, weil die Druckabhängigkeit erheblich ist. Versuche, die Verschiebung der Explosionsgrenze bei Verwendung von Sauerstoff statt von Luft zu ermitteln, ergaben kein Resultat, weil die Verbrennung des Magnesiumdrahtes im Sauerstoff keinen brauchbaren Staub lieferte. Die Heftigkeit des Verbrennungsvorganges liefert vorzugsweise grobe Schlacke.

Dass die beobachtete Verschiebung der Explosionsgrenze einem tatsächlichen hemmenden Effekt des Staubes auf den Vorgang der Fortpflanzung zuzuschreiben ist, wird durch Versuche bestätigt, in denen nicht der Eintritt der Explosion, sondern die Geschwindigkeit der Explosionsflamme in Funktion des Wasserstoffgehaltes gemessen wurde. Diese Daten werden später mitgeteilt.

Kohlenoxyd-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gefässvolumen 3030 cm³. Gewöhnlicher Druck. Zimmertemperatur. Entzündung mit einer Leuchtgasflamme.

Kohlenoxyd %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis		Kohlenoxyd %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
Serie A				Serie B		
18·05	0	Explosion	1	17·24	0	Explosion
17·7	0	„		17·17	0	„
17·4	0	„		16·97	0	„
17·2	0	„		16·85	0	„
17·05	0	„		16·75	0	keine Explosion
16·75	0	„				
16·62	0	keine Explosion	2	17·45	29·5	Explosion
16·6	0	„ „		17·39	29·5	keine Explosion
16·6	0	„ „		17·15	29·5	„ „
16·5	0	„ „		17·05	29·5	„ „
15·95	0	„ „				

	Kohlenoxyd %	g Staub · 10^3 im Gesamtvolumen	Ergebnis
	Serie C		
1	16·93	0	Explosion
	16·70	0	„
	16·5	0	keine Explosion
2	17·35	29·5	Explosion
	17·1	29·5	keine Explosion

Die Grenze, die ohne Staub bei 16·7% Kohlenoxyd liegt, wird mit $29{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ g Staub (pro 3·03 Liter) bis 17·3% verschoben.

H_2-Knallgas relative Verschiebung $\frac{0{\cdot}3}{9{\cdot}4} = 0{\cdot}032.$

CO-Knallgas relative Verschiebung $\frac{0{\cdot}6}{16{\cdot}7} = 0{\cdot}036.$

Die Erwärmungswärme des Staubes fällt hier beim CO-Knallgas gegenüber der Mehrerzeugung von Wärme durch die vom Staub bedingte Verschiebung der unteren Explosionsgrenze ganz ausser Betracht.

Äthylen-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gefässvolumen 3030 cm³. Gewöhnlicher Druck. Zimmertemperatur. Entzündung mit einer Leuchtgasflamme.

	Äthylen %	g Staub · 10³ im Gesamtvolumen	Ergebnis		Äthylen %	g Staub · 10³ im Gesamtvolumen	Ergebnis
Serie A							
1	3·66	0	Explosion	2	3·82	29·5	Explosion
	3·63	0	„		3·81	29·5	„
	3·59	0	„		3·80	29·5	keine Expl.
	3·52	0	„		3·78	29·5	Explosion
	3·52	0	keine Expl.		3·76	29·5	keine Expl.
	3·48	0	„ „		3·72	29·5	„ „
	3·46	0	Explosion		3·69	29·5	„ „
					3·66	29·5	„ „
					3·62	29·5	„ „
					3·55	29·5	„ „

Die Explosionsgrenze bei staubfreier Luft dürfte bei 3·45 bis 3·50% gelegen sein. Sie wird durch den Staub auf 3·75% bis 3·80%, also um 0·3%, verschoben.

Mit Gemischen von Methan und Luft (Grenze 6·1% CH_4) wurde keine Verschiebung der Grenze beobachtet. Mit Benzol-Luftgemischen, die bei 1·30 bis 1·34 Volumproz. Benzoldampf ihre untere Explosionsgrenze zeigten und $29{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ g Staub pro 3·03 Liter schien eine kleine Verschiebung der Grenze zu höheren Werten wahrscheinlich. Der Betrag ging aber nicht mit voller Sicherheit über die Fehlergrenze hinaus. Dasselbe war bei Luft-Äther der Fall, wo die untere Explosionsgrenze bei 2·1 bis 2·2 Volumproz. Äther lag.

Die Versuche ergeben das übereinstimmende Bild einer merklichen, wenn auch kleinen Verschiebung des Gehaltes an brennbarem Gas zu höheren Werten an der unteren Explosionsgrenze durch die Gegenwart von feinteiligem Staub. Die Verschiebung ist bei Kohlenoxyd ihrem absoluten Werte nach am grössten, während sie beim Äthylen den grössten Bruchteil des Grenzgehaltes ausmacht.

Zum Verständnis der Erscheinung wird man zu beachten haben, dass die kettenbrechende Wirkung der Staubteilchen sich in einem Temperaturgebiet äussert, welches an der fortschreitenden Flammenfront erheblich unter der Maximaltemperatur des Verbrennungsvorganges besteht. Dass die Staubteilchen nachher in der Flamme zum hellen Glühen kommen, so dass sie zündfähig und nicht mehr zündhemmend sind, ist offenbar belanglos, da der Zündvorgang abgelaufen ist, ehe sie diese Temperaturen erreichen.

Nach dem Augenschein koagulieren die Staubteilchen beim hellen Erglühen zu gröberen Partikeln, die man beim Fortschritt der Flamme durch den Explosionsraum herabfallen sieht.

Diese Resultate gaben Anlass zu den im folgenden mitgeteilten Versuchen über die Flammengeschwindigkeit in der Nähe der Explosionsgrenze mit oder ohne Staubzusatz. Wenn der Staub die Fortpflanzung der Entzündung erschwert und dadurch die Explosionsgrenze hinaufrückt, so wird er die Geschwindigkeit herabsetzen, mit der die Flamme den Explosionszylinder durchläuft. Diese Versuche wurden mit H_2-Luft- und CO-Luftmischungen in derselben Versuchseinrichtung mit Funkenzündung ausgeführt. Die Geschwindigkeit der Flamme wurde aus der Zeit beurteilt, die die Flamme brauchte, um den Raum zwischen zwei aussen am Explosionszylinder in 100 cm Abstand angebrachten Strichmarken zu durchlaufen.

Wasserstoff-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gewöhnlicher Druck. Zimmertemperatur. Funkenzündung. x = keine Explosion.

Wasserstoff %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec	Wasserstoff %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec
A. Ohne Staub			B. Mit Staub $9{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ g/Liter		
11·1	2·2	45·5	11·05	2·6	38·4
10·4	2·4	41·6	10·41	2·75	36·5
9·81	2·9	34·4	9·79	3·2	31·3
9·8	2·85	35·2	9·61	x	x
9·47	3·75	26·7			
9·1	x	x			

Die verzögernde Wirkung des Staubes auf die Fortpflanzung der Flamme ist hier ebenso deutlich wie im nachstehenden Falle des Kohlenoxyds, doch ist der Verlauf der Zahlen nicht so deutlich geradlinig wie dort. Indessen ist die Zahl der Versuche mit Wasserstoff nicht ausreichend, um speziellere quantitative Schlüsse zu erlauben.

Kohlenoxyd-Luftgemische:

Untere Explosionsgrenze. Gewöhnlicher Druck. Zimmertemperatur. Funkenzündung. x = keine Explosion.

Kohlenoxyd %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec	Kohlenoxyd %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec
A. Ohne Staub					
19·45	3·6	27·7	17·2	7·4	13·5
19·0	3·8	26·3	17·0	7·5	13·3
18·8	4·0	25·0	16·95	7·5	13·3
18·35	4·8	20·8	16·95	8·0	12·5
18·0	5·6	14·8	16·85	8·3	12·0
17·9	5·3	18·8	16·8	x	x
17·7	6·1	16·4	16·75	x	x
17·4	6·9	14·5			

Kohlenoxyd %	t sec	Geschwindigkeit cm/sec
B. Mit Staub (MgO) $29·5 \cdot 10^{-3}$ g, d. h. $9·7 \cdot 10^{-3}$ g/Liter		
19·6	4·8	20·8
18·65	4·75	21·0
(18·65	5·4	18·5)
17·95	6·2	16·15
17·7	6·7	14·9
17·3	7·4	13·5
17·25	7·5	13·3
17·2	x	x

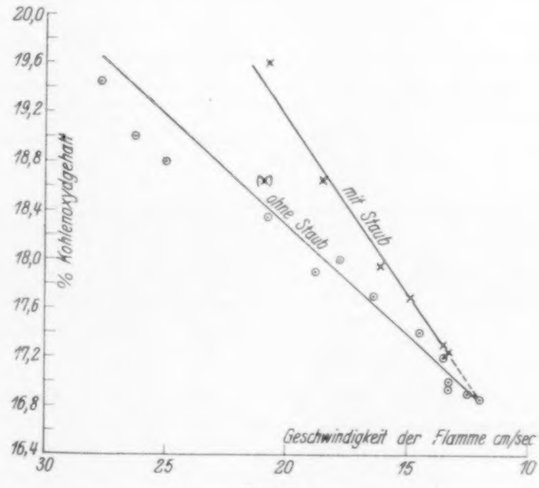


Fig. 2.

Die graphische Darstellung (Fig. 2) zeigt, dass die Geschwindigkeiten der Flamme, dargestellt als Funktion des prozentigen *CO*-Gehaltes mit und ohne Staub im Gasgemisch, durch zwei gerade Linien gegeben wird, die zu demselben Punkt, nämlich zu dem Geschwindigkeitswert 12 cm/sec bei dem Prozentgehalt $P = 16{\cdot}8\%$ konvergieren. Die Geschwindigkeit im staubfreien Gemisch ist stets höher, und der Unterschied wächst mit zunehmendem Prozentgehalt an Kohlenoxyd. Dieser Sachverhalt ist geeignet, die in der Verschiebung der Explosionsgrenze zum Ausdruck kommende Staubwirkung sehr zu verdeutlichen.

Versuche mit Eisencarbonylzusatz.

In diesem Falle ist die Möglichkeit offen, die beim Staub durch die Koagulation eng begrenzt ist, zu höheren Werten des Zusatzes zu gehen.

Serie A. Untere Grenze[1]).

Temperatur 18° C. Barometer 75·5 cm. Volumen 3590 cm³.

	Kohlenoxyd %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	17·55	16·67	Explosion
	17·5	16·67	„
	17·27	14·3	„
	17·0	12·2	„
	16·95	11·9	„
	16·7	—	keine Explosion
B. 0·0075 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	18·15	11·5	Explosion
	18·1	—	keine Explosion
	18·08	10·9	Explosion
	17·8	—	keine Explosion
	17·8	—	„ „
	17·55	—	„ „
C. 0·019 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	19·1	10·75	Explosion
	18·95	—	keine Explosion
	18·7	—	„ „
	18·12	—	„ „
D. 0·10 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	20·8	9·2	Explosion
	20·2	9·1	„
	19·45	—	keine Explosion

[1]) Die Blindversuche waren unter die anderen beliebig eingestreut.

Die Grenze war in carbonylfreiem Gas, wie früher bestimmt, 16·7%. Mit 0·0075 cm³ flüssigem Eisencarbonyl wurde sie bis 18·0% verschoben, mit 0·019 cm³ Carbonyl reicht die Verschiebung bis 19·0% und mit 0·10 cm³ Carbonyl bis etwa 19·8%.

Wie ersichtlich, hat Carbonyl einen beträchtlichen hemmenden Einfluss, der mit der Carbonylmenge steigt, aber langsamer wächst als die Carbonylmenge selbst.

0·0075 cm³ flüssiges Eisencarbonyl (Dichte 1·3) bei 15° C und 755 mm geben 1·19 cm³ Carbonyldampf, der bei Zersetzung 0·0028 g Eisen und 5·95 cm³ Kohlenoxyd erzeugt.

In gleicher Weise gibt 0·019 cm³ flüssiges Eisencarbonyl 3·01 cm³ Dampf (0·0071 g Eisen und 15·05 cm³ Kohlenoxyd).

Ebenso gibt 0·10 cm³ flüssiges Eisencarbonyl 15·9 cm³ Dampf (0·037 g Eisen und 79·5 cm³ Kohlenoxyd).

Die Versuche wurden wiederholt. Die Ergebnisse waren:

0·05 cm³ flüssiges Carbonyl verschob die Grenze von 16·75 bis 19·2%.

0·02 cm³ flüssiges Carbonyl verschob die Grenze von 16·75 bis 18·85%.

Die Resultate sind in guter Übereinstimmung untereinander. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme an der Explosionsgrenze ist bei staub- und carbonylfreier Flamme etwa 12 cm/sec, bei staubhaltiger und carbonylfreier Flamme ein wenig grösser, bei staubfreier, aber carbonylhaltiger Flamme etwas kleiner, aber in allen drei Fällen wenig verschieden.

Serie B. Obere Grenze[1]).

Temperatur 19·5° C. Barometer 77·1 cm. Volumen 3275 cm³. Messmarken für die Geschwindigkeitsmessung in 100 cm Abstand. Füllung des Gefässes bei Benutzung staubfreier, trockner Luft durch Auspumpen der Luft bis zu dem durch die gewollte Zusammensetzung vorgeschriebenen Minderdruck und anschliessende Auffüllung mit feuchtem CO bis zu atmosphärischem Druck.

Füllung des Gefässes bei Benutzung staubhaltiger Luft durch vollständiges Auspumpen, Einlassen feuchten CO bis zu dem geeigneten Teildruck und Auffüllen mit trockner, staubhaltiger Luft bis zum atmosphärischen Druck.

	Kohlenoxyd %	Luft %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	75·2	24·8	—	keine Explosion
	71·0	29·0	—	„ „
	70·7	29·3	—	„ „
	70·7	29·3	—	„ „
	69·1	30·9	—	„ „
	67·8	32·2	langsam	Explosion
	66·9	33·1	26·8	„
	65·45	34·55	33·3	„
	63·4	36·6	50·0	„

[1]) Blindversuche wurden, wie gewöhnlich, unter die anderen Versuche beliebig verteilt.

	Kohlenoxyd %	Luft %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
B. 0·081 cm^3	62·5	37·5	—	keine Explosion
flüssiges	58·7	41·3	—	„ „
Eisen-	46·5	53·5	—	„ „
carbonyl	40·1	59·9	13·3	Explosion

Die obere Grenze von 70·0% Kohlenmonoxyd wurde mit 0·081 cm^3 flüssigem Eisencarbonyl bis 43·3% verschoben.

Wasserstoff-Luftgemische.

Serie A. Untere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76 cm. Volumen 3550 cm^3. Messmarken zur Geschwindigkeitsmessung in 100 cm Abstand.

	Wasserstoff %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	10·21	45·5	Explosion
	9·85	schnell	„
	9·58	„	„
	(9·58	—	keine Explosion)
	9·38	schnell	Explosion
	9·3	—	keine Explosion
	9·3	langsam	Explosion
	9·3	„	„
	9·3	„	„
	9·25	„	„
	9·2	—	keine Explosion
	8·87	—	„ „
B. 0·1 cm^3 flüssiges	9·9	sehr schnell	Explosion
Eisencarbonyl	9·62	langsam	„
	9·54	—	keine Explosion
	9·29	—	„ „
C. 0·20 cm^3 flüssiges	9·98	—	„ „
Eisencarbonyl	10·2	langsam	Explosion
D. 0·0094 cm^3 flüssiges	9·85	—	„
Eisencarbonyl	9·35	—	keine Explosion

Der Einfluss ist hier nicht so ausgeprägt wie bei dem Fall des Kohlenoxyds. Die Grenze von 9·25% Wasserstoff[1]) wird mit 0·10 cm^3 flüssigem Eisencarbonyl bis 9·58% verschoben, mit 0·20 cm^3 flüssigem Eisencarbonyl bis 10·05%.

[1]) Es ist nicht aufgeklärt worden, welche Umstände hier die Explosionsgrenze etwas niedriger als früher finden liessen.

Serie B. Obere Grenze.

Temperatur 19° C. Barometer 77·1 cm³. Volumen 3275 cm³.
Füllung wie bei CO angegeben.

	Wasserstoff %	Luft %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	71·5	28·5	—	keine Explosion
	67·8	32·2	langsam	eben explodiert
	65·5	34·2	„	Explosion
	62·9	37·1	schnell	„
	59·25	40·75	„	„
B. 0·081 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	62·5	37·5	—	keine Explosion
	58·75	41·25	—	„
	58·6	41·4	—	„
	46·75	43·25	25·0	Explosion

Die obere Grenze der Explosion von H_2-Luftgemischen wird durch Zusatz von 0·08 cm³ flüssigem Eisencarbonyl von 67·8 bis etwa 52·0% verschoben.

Äthylen-Luftgemische.

Serie A. Untere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·5 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Äthylen %	Flammengeschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	3·94	37·5	Explosion
	3·92	34·1	„
	3·82	25·8	„
	3·70	23·4	„
	3·49	15·95	„
	3·35	—	keine Explosion
B. 0·1 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	3·75	11·7	Explosion
	3·65	10·85	„
	3·50	9·87	„
	3·42	sehr langsam	„
C. Blindversuche	3·63	18·3	„
	3·33	—	keine Explosion
	3·30	9·87	Explosion
	3·03	—	keine Explosion
D. 0·1 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	3·69	11·7	Explosion
	3·62	10·7	„
	3·47	7·97	„
	3·03	—	keine Explosion

Serie B. Untere Grenze.

Temperatur 18·5° C. Barometer 75·5 cm. Volumen 3300 cm³.

	Äthylen %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	3·62	—	keine Explosion
	3·50	18·75	Explosion
B. 0·04 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	3·82	14·15	„
	3·63	10·4	„
	3·57	—	keine Explosion
	3·47	—	„ „

Mit Äthylen-Luftgemischen wird die untere Grenze der Explosion (3·42%) kaum beeinflusst, die Geschwindigkeit der Flamme in der Nähe der Explosionsgrenze aber vermindert.

Serie A. Obere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·5 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Äthylen %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	15·2	—	keine Explosion
	15·0	—	„ „
	14·85	—	„ „
	14·6	7·8	Explosion
	14·3	8·82	„
	13·8	10·55	„
	13·55	11·9	„
	13·45	13·6	„
	13·02	17·0	„
	13·0	sehr schnell	„
	12·15	25·0	„
B. 0·1 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	14·85	—	keine Explosion
	14·61	—	„ „
	14·25	—	„ „
	13·95	—	„ „
	13·55	—	„ „
	12·71	—	„ „
	12·12	7·15	Explosion

Serie B. Obere Grenze.

Temperatur 18·5° C. Barometer 75·5 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Äthylen %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	14·61	—	Explosion
B. 0·04 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	14·0	—	keine Explosion
	13·65	9·5	Explosion
	13·3	11·7	„

Die obere Grenze, die in Abwesenheit von Eisencarbonyl bei 14·7% Äthylen liegt, wird mit 0·1 cm³ flüssigem Carbonyl bis 12·4% Äthylen verschoben.

Methan-Luftgemische.

Serie A. Untere Grenze.

Temperatur 21° C. Barometer 76 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Methan %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	5·15	—	keine Explosion
	5·70	—	„ „
	6·05	—	„ „
	6·37	14·4	Explosion
	6·40	15·95	„
	6·42	15·6	„
	6·69	12·88	„
B. 0·1 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	6·35	—	keine Explosion
	6·70	—	„ „
	6·97	—	„ „
	7·30	—	„ „
	7·57	8·6	Explosion
	7·91	9·9	„
C. 0·05 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	6·66	—	keine Explosion
	6·75	7·8	Explosion
	7·0	9·15	„

Die untere Grenze der Explosion von Methan-Luftgemischen liegt bei 6·2% Methan.

In Anwesenheit von 0·1 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·037 g Eisen und 79·5 cm³ Kohlenoxyd, wird diese Grenze bis 7·43% verschoben; mit 0·05 cm³ Eisencarbonyl, enthaltend 0·018 g Eisen und 40 cm³ Kohlenoxyd, wird sie bis 6·7% verschoben.

Serie B. Obere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·5 cm³. Volumen 3300 cm³.

	Methan %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	13·35	—	keine Explosion
	13·1	—	„ „
	12·85	17·95	Explosion
	12·7	sehr schnell	„
	12·58	27·7	„
	12·11	30·0	„
B. 0·05 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	11·52	—	keine Explosion
	11·20	—	„ „
	10·95	10·15	Explosion
C. 0·10 cm³ flüssiges Eisencarbonyl	12·1	—	keine Explosion
	11·42	—	„ „
	10·91	—	„ „
	10·65	—	„ „
	10·31	8·35	Explosion

Die obere Grenze der Explosion von Methan-Luftgemischen liegt bei 12·97% Methan.

In Anwesenheit von 0·05 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·018 g Eisen und 40 cm³ Kohlenoxyd, wird diese Grenze bis 11·08% verschoben; mit 0·10 cm³ flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0·037 g Eisen und 79·5 cm³ Kohlenoxyd, bis 10·48% Methan.

Hexan-Luftgemische.

Serie A. Untere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76·36 cm. Volumen 3300 cm³.

Dichte des Hexans 0·67.

	Flüssiges Hexan cm³	Hexan-dampf %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	0·50	2·83	schnell	Explosion
	0·30	1·71	37·5	„
	0·25	1·42	35·7	„
	0·22	1·25	23·5	„
	0·21	1·195	—	keine Explosion
	0·20	1·14	12·20	Explosion
	0·20	1·14	—	keine Explosion

	Flüssiges Hexan cm^3	Hexan-dampf %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
B. 0'05 cm^3	0'25	1'42	29'5	Explosion
flüssiges	0'22	1'25	10'0	„
Eisencarbonyl	0'215	1'22	—	keine Explosion
	0'210	1'195	—	„ „
C. 0'10 cm^3	0'24	1'355	12'5	Explosion
flüssiges	0'235	1'33	10'7	„
Eisencarbonyl	0'230	1'30	—	keine Explosion

Die untere Grenze der Explosion von Hexan-Luftgemischen liegt bei 1'165% Hexandampf.

In Anwesenheit von 0'05 cm^3 flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0'018 g Eisen und 40 cm^3 Kohlenoxyd, wird diese Grenze bis 1'235% Hexan verschoben; mit 0'10 cm^3 flüssigem Eisencarbonyl bis 1'315%.

Serie B. Obere Grenze.

Temperatur 18° C. Barometer 76'36 cm^3. Volumen 3300 cm^3.

	Flüssiges Hexan cm^3	Hexan-dampf %	Flammen-geschwindigkeit cm/sec	Ergebnis
A. Blindversuche	0'50	2'83	sehr schnell	Explosion
	0'63	3'57	13'4	„
	0'64	3'62	—	keine Explosion
	0'65	3'67	—	„ „
B. 0'05 cm^3	0'55	3'11	16'3	Explosion
flüssiges	0'58	3'28	16'65	„
Eisencarbonyl	0'60	3'39	—	keine Explosion
	0'60	3'39	—	„ „
C. 0'10 cm^3	0'55	3'11	10'55	Explosion
flüssiges	0'56	3'165	9'4	„
Eisencarbonyl	0'57	3'22	11'0	„
	0'57	3'22	—	keine Explosion

Die obere Grenze der Explosion von Hexan-Luftgemischen liegt bei 3'6% Hexandampf.

In Anwesenheit von 0'05 cm^3 flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0'018 g Eisen und 40 cm^3 Kohlenoxyd, wird diese Grenze bis 3'33% verschoben; mit 0'10 cm^3 flüssigem Eisencarbonyl, enthaltend 0'037 g Eisen und 80 cm^3 Kohlenoxyd bis 3'22% Hexan.

Was die Art der Wirkung des Eisencarbonyls anlangt, so ist zu bemerken, dass in denjenigen Fällen, in denen die Funkenzündung

das ohne Eisencarbonylzusatz explosible Gemenge nicht zur Zündung bringt, dennoch in unmittelbarer Nähe der Funkenstrecke eine Flamme beobachtet wird, die sich offenbar unter der Wirkung der aus der Funkenstrecke empfangenen Energie ein kurzes Stück verbreitet, dann während eines Sekundenbruchteils still steht und verlöscht. Wo immer Verbrennung bei Anwesenheit von Eisencarbonyl eintritt, beobachtet man im Rauchgas und dementsprechend nach dem Versuch an der Gefässwand, dass das Eisen des Carbonyls in gelbes Eisenoxyd übergegangen ist. Es ist nicht von vornherein klar, ob die hemmende Wirkung des Eisencarbonyls von dem unzersetzten Molekül der Verbindung ausgeht oder von den Teilchen des Metalls oder seines Oxyds, die nach der Zersetzung auftreten. Die grösste Wirksamkeit des Eisencarbonyls haben wir im Falle des Kohlenoxydknallgases an der unteren Explosionsgrenze beobachtet, wo 7·5 mm³ flüssiges Eisencarbonyl entsprechend 2·8 mg Eisen im Explosionsraum oder rund 0·8 mg Eisen im Liter eine Verschiebung der Explosionsgrenze von 16·7% Kohlenoxyd auf 18·0% Kohlenoxyd bewirkten. Die Hälfte dieser Verschiebung haben wir mit der zehnfachen Menge von Magnesiastaub beobachtet. Der Unterschied von einer bis zwei Grössenordnungen in der Wirksamkeit kann von der Oberflächenausbildung herrühren, indem der aus dem Eisencarbonyl entstehende Staub im Moment der Bildung erheblich feiner als die von uns zugesetzte Magnesia sein kann. Der Magnesiastaub ist, wie wir gezeigt haben, aus Teilchen gebildet, die an Mittel etwas weniger als $1 \cdot 10^{-4}$ cm Radius haben. Eisenteilchen von 100mal kleinerem Radius würden noch immer weit grösser als einzelne Eisenatome sein und einen Eisenstaub darstellen, der bei gleicher spezifischer Wirksamkeit seiner Oberfläche aber bereits in 30mal kleinerer Masse (in Beachtung des Unterschiedes der Dichte von Eisen und MgO) dieselbe explosionshemmende Wirkung ergäbe. Es muss also nicht notwendig die Wirksamkeit gegenüber den Radikalen und Atomen bei dem metallischen Staub wesentlich stärker sein als bei dem Magnesiastaub. Die Wirksamkeit des Eisencarbonyls bei anderen Brennstoff-Luftmischungen ist erheblich kleiner. Bei Wasserstoff-Luftmischung erhalten wir mit 100 mm³ Eisencarbonyl, also mit der 13fachen Menge, erst eine Verschiebung der Explosionsgrenze von 0·4%. Hier entspricht freilich der grösseren verwendeten Menge des Eisencarbonyls, wenn man die Spaltung von Eisen und Kohlenoxyd als Primärvorgang ansieht, ein Zuwachs an Kohlenoxyd in der Mischung von 2·25%, der eine bedeutende Änderung

der Zündfähigkeit bewirken mag. Das Eisencarbonyl erweist sich an der oberen Explosionsgrenze stets stärker wirksam für die Änderung des Prozentgehaltes an brennbarem Gas als an der unteren. Wenn sein Einfluss auf die Entstehung feinen Metallstaubes zurückgeführt wird, so muss offenbar durch die selbsttätig damit verbundene Zuführung von Kohlenoxyd zur Brennstoff-Luftmischung an der unteren Explosionsgrenze die Verschiebung der Zusammensetzung, bei welcher diese Zufuhr von Kohlenoxyd nicht berücksichtigt wird, zu klein erscheinen, während an der oberen Grenze das Resultat der Beobachtung grösser sein wird als es bei Beachtung dieser Zusammensetzungsänderung sich darstellen würde. Indessen geht der beobachtete Unterschied über diesen Einfluss hinaus. Schliesslich wird noch darauf hingewiesen werden dürfen, dass die Abnahme, welche die Wirkung des Carbonyls pro Masseneinheit auf die Verschiebung der Grenzzusammensetzung bei zunehmender Menge des Carbonylzusatzes aufweist, qualitativ mit dem Effekt übereinstimmt, den wir bei Vermehrung der Zuführung von Staub zur Verbrennungsluft beobachtet haben und der durch eine rasche Vergröberung der Teilchen in der Wärme hier wie dort gedeutet werden kann.

Zusammenfassung.

Die vorstehende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage nach dem Einfluss von Staub auf die Explosionsgrenzen brennbarer Gemische.

Es wird feinteiliger Staub von Kieselsäure auf mechanische Weise der Luft zugefügt, welche danach zur Herstellung des Knallgases verwendet wird, oder es wird eine kleine Menge von Magnesium in der Verbrennungsluft verbrannt und dann der brennbare Bestandteil beigemischt.

Die untere Explosionsgrenze wird bei Wasserstoff und Kohlenoxyd und insbesondere bei Äthylen verhältnismässig stark zu höheren Brennstoffwerten verschoben. Bei Benzol- und Äther-Luftgemischen war dieselbe Verschiebung andeutungsweise vorhanden, während sie bei Methan-Luftmischungen nicht festgestellt werden konnte.

Die Sicherheit, mit der die Erscheinung festgestellt ist, wird wesentlich durch den Nachweis erhöht, dass die Gegenwart des Staubes nicht nur die prozentige Zusammensetzung der Grenzmischung, sondern auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in explosiblen Gemischen verändert, die von der Explosionsgrenze ein wenig

entfernt sind. Die dabei beobachtete Veränderung liegt stets in dem Sinne, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme durch die Gegenwart des mineralischen Staubes vermindert wird.

Als wesentlichstes Resultat erscheint der Zusammenhang, der durch diese Beobachtungen zwischen der hemmenden Wirkung nichtmetallischen Staubes auf die Explosionsfähigkeit von Knallgasen in der Nähe der unteren Explosionsgrenze und der Erschwerung der Knallgasexplosion in heissen Gefässen aus Glas, Quarz und Porzellan durch die Beschickung derselben mit feinteiligem Gefässmaterial bewirkt wird. Beide Erscheinungen verstehen sich gemeinsam dadurch, dass kettentragende Radikale wie H und OH an der Oberläche des feinteiligen Materials adsorbiert und dort zu unwirksamen Molekülen wie H_2 und H_2O vereinigt werden. Der Fortschritt der Explosionsflamme wird durch die Diffusion dieser Radikale in das der Flammenfront vorgelagerte Gebiet des steilen Temperaturgefälles und durch den kettenmässigen Reaktionsablauf erklärt, der von ihnen bei erhöhter Temperatur ausgeht.

Beobachtungen an der oberen Explosionsgrenze sind mit staubhaltiger Luft nicht ausgeführt worden. Wohl aber sind dieselben bei Vergleichsversuchen mit Eisencarbonyl vorgenommen worden, die im Anschluss an die Staubversuche mitgeteilt sind. Das Eisencarbonyl erlaubt viel grössere Verschiebungen der unteren Explosionsgrenze zu erreichen als der Staub von Kieselsäure und Magnesia und seine Wirkung auf die obere Explosionsgrenze übertrifft die Wirkung auf die untere Explosionsgrenze noch erheblich. Ob die Wirkung spezifisch von der des mineralischen Staubes verschieden ist, bleibt aber offen, weil möglicherweise vor der fortschreitenden Flammenfront in eisencarbonylhaltigem Knallgas vorübergehend durch Zerfall des Eisencarbonyls ein Metallstaub entsteht, der sehr viel feiner ist als der dem Knallgas beigemengte Kieselsäure- oder Magnesiastaub.

Diese Untersuchung ist unter Leitung von Herrn Geheimrat Haber entstanden, dem ich auch hier besten Dank sage.